Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND, 1. HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 8. AUGUST 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 183 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Wagner, J., und G. Winkler, Die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren. Die gaschromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Form ihrer N-Trifluoracethylmethylester. Mit 4 Textabbildungen . . . 1

Henneberg, D., Eine Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer zur Analyse organischer Stoffgemische. Mit 6 Textabbildungen 12

Kapoor, R. C., and S. K. Tiwari, Studies with Mercury Micro Electrode. With 2 Figures in the Text 24

Kotzschmar, A., Die Analyse von Polypropylenglykolen sowie Misch- und Blockpolymerisaten von Äthylen- und Propylenoxid. Mit 1 Textabbildung 30

Ceauşescu, D., Rasche titrimetrische Bestimmung von Sulfation im Wasser ohne vorherige Entfernung störender Kationen 39

Das, J., and S. Banerjee, Separation of Titanium and Uranium from Other Elements by Tannin 42

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND

MIT 88 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 183. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Asmus, E., Kritische Untersuchungen über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job. I. Teil. Mit 9 Textabbildungen . . . 321

Asmus, E., Kritische Untersuchungen über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job. II. Teil. Mit 7 Textabbildungen . . . 401

Becker, A., und A. Kathriner, Wasserfreies Aluminiumchlorid in organischen Lösungsmitteln als neues Reagens zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen (Vorläufige Mitteilung) . . . 356

Beyermann, K., Zur colorimetrischen Bestimmung von Rheniumspuren. Mit 3 Textabbildungen . . . 91

Beyermann, K., Die röntgenfluorimetrische und aktivierungsanalytische Brombestimmung in biologischem Material. Mit 1 Textabbildung . . . 199

Ceauşescu, D., Rasche titrimetrische Bestimmung von Sulfation im Wasser ohne vorherige Entfernung störender Kationen . . . 39

Das, J., and S. Banerjee, Separation of Titanium and Uranium from Other Elements by Tannin . . . 42

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweis und Unterscheidung von Sulfadiazin und Sulfapyrazin in der Tüpfelanalyse . . . 251

Gottschalk, G., Tartrat- und Citratpuffer . . . 420

Hahn, F. L., Potentiometrische Titrationen: Ein Abschluß. I. Bestimmung des Endpunktes, ohne ihn zu durchschreiten. II. Errechnung des Umschlagpotentials und der Gleichgewichtskonstante aus einer normalen Titration 275

Henneberg, D., Eine Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer zur Analyse organischer Stoffgemische. Mit 6 Textabbildungen . . . 12

Jangg, G., Die Bestimmung geringer Mengen Quecksilber. Mit 3 Textabbildungen . . . 255

Kapoor, R. C., and S. K. Tiwari, Studies with Mercury Micro Electrode. With 2 Figures in the Text . . . 24

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part I. The Acid-Base Properties of Solochrome Black P. V. With 7 Figures in the Text . . . 108

Khalifa, H., and M. M. Khater, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part II. The Use of Solochrome Black P. V. as Indicator in Titrations with EDTA. With 1 Figure in the Text . . . 241

Kies, H. L., Die coulometrische Titration einiger N-substituierter Thioharnstoffe 194

Kolšek, J., M. Perpar und V. Raznožnik, Zur Farbreaktion der Naphthole und Naphtholsulfosäuren mit 4-Aminoantipyrin. Mit 2 Textabbildungen 119

Korkisch, J., and G. E. Janauer, Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Hexavalent Uranium. With 4 Figures in the Text . . . 85

Kotzschmar, A., Die Analyse von Polypropylenglykolen sowie Misch- und Blockpolymerisaten von Äthylen- und Propylenoxid. Mit 1 Textabbildung 30

Kraljić, I., Decomposition of Hexacyanoferrate(II) in Analysis. Part VI. Catalytic Method for the Detection of Silver . . . 123

Kratochvíl, V., Photometrische Bestimmung kleinster Mengen von Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin. Mit 3 Textabbildungen . . . 267

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Titration von Molybdän. III. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung . . . 187

Luther, H., und H. H. Oelert, Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe. Mit 1 Textabbildung . . . 161

Seite

Malur, J., und H. Treptow, Untersuchungen über die Grenzen der potentiometrischen Simultanbestimmung von Zink und Cadmium. Mit 4 Textabbildungen 426
Ömböly, Cs., und E. Derzsi, Bestimmung des tatsächlichen Säurechloridgehaltes von Benzoylchlorid und Palmitoylchlorid 272
Petrowitz, H.-J., Verfahren zum chromatographischen Nachweis von Hydroxyaldehyden auf Kieselgelschichtplatten 432
Reznik, H., und K. Egger, Benedicts Reagens als Indicator für phenolische ortho-Dihydroxygruppen 196
Rosenthaler, L., Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen. II 190
Rosenthaler, L., Farbreaktionen einiger anorganischer Stoffe 193
Ružička, E., und M. Kotouček, Thionolin als analytisches Reagens 351
Sangal, S. P., and A. K. Dey, Complexometric Determination of Thorium using p-Nitrobenzene-Azo-chromotropic Acid (Chromotrope 2-B) as Indicator. . 178
Schmalz, E. O., und G. Geiseler, Beitrag zur infrarotspektroskopischen Simultananalyse. III. Mitteilung 333
Singh, D., A. Varma and V. S. Agarwala, Amperometric Ascorbimetric Determination of Cerium(IV) and Iron(III) with two Polarized Electrodes. With 2 Figures in the Text 172
Singh, E. J., and A. K. Dey, Separation and Identification of Micro-Quantities of Metallic Ions by Ring Oven Technique. Part III. EDTA as a Complexant 248
Sinha, S. N., and A. K. Dey, Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromophoric Reagent. Part II. Colorimetric Determination of Tungsten(VI). With 1 Figure in the Text 182
Specker, H., E. Jackwerth und H. G. Kloppenburg, Untersuchungen zur Extraktion von Quecksilberhalogeniden mit Tributylphosphat. Mit 5 Textabbildungen 81
Štolc, V., Interference of Certain Ions with the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction. With 3 Figures in the Text 262
Šušić, S. K., V. N. Njegovan und B. Šolaja †, Über die Bestimmung von Mangan und Phosphat in Form von formelreinem Mangan(II)-ammoniumphosphat 412
Šušić, S. K., V. N. Njegovan und B. Šolaja †, Über die Verwendung von Hexamethylentetramin zur gravimetrischen Trennung dreiwertiger Kationen von den zweiwertigen 416
Wagner, J., und G. Winkler, Die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren. Die gaschromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Form ihrer N-Trifluoracetylmethylester. Mit 4 Textabbildungen 1
Wroński, M., Mercurimetrische Bestimmung von Schwefelverbindungen in Viscose 361

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (J. A. Voinovitch; A. K. Rusanov und T. I. Tarasova; B. Strzyżewska; J. Czakow; C. Feldman und J. Y. Ellenburg; J. Czakow, Z. Radwan und B. Strzyżewska) 128
Aufstellung von Eichkurven unter Berücksichtigung des Streulichtfehlers im UV (H. Hoch, M. Turner und R. C. Williams) 130
Anwendung der Ringofentüpfelcolorimetrie (M. B. Čelap und H. Weisz; H. Weisz, M. B. Čelap und V. V. Almažan) 130
Trennung von Ionen auf Filterpapierstreifen nach Art der Ringofenmethode von Weisz (E. Schwarz-Bergkampf) 130
Rationelle Einteilung elektrochemischer Analysenverfahren (P. Delahay, G. Charlot und H. A. Laitinen) 131

Seite

Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese (H. MARTIN) 131
Potentiometrie (S. WOLF; E. BISHOP; E. BISHOP) 131
Oxydation von Fe^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}, Ti^{3+} und Cr^{2+} mit einer 0,1 n wäßrigen Lösung von Bleitetraacetat (A. BERKA, V. DVOŘÁK, I. NĚMEC und J. ZÝKA) 132
Voltammetrische, potentiometrische und amperometrische Studien mit der rotierenden Aluminiumdrahtelektrode (I. M. KOLTHOFF und C. J. SAMBUCETTI; I. M. KOLTHOFF und C. J. SAMBUCETTI; B. B. BAKER und J. D. MORRISON) 132
Chromatopolarographie in leitsalzfreien Lösungsmitteln (H. BERG und H. TRIEBEL; W. KEMULA) 133
Radiofrequenzmethoden in der analytischen Chemie (M. F. C. LADD und W. H. LEE) 133
Wechselstrommethoden in der Chemie (K. CRUSE) 133
Indirekte Neutronenabsorptiometrie (W. W. MEINKE) 133
Prinzipien der extraktiven radiometrischen Titration (H. SPITZY) 134
Schwefelwasserstoff-Acetonlösung als Fällungsreagens in der qualitativen Analyse (W. I. STEPHEN; Midlands Association for Qualitative Analysis) 135
Thiazolderivate als analytische Reagentien (T. UNO und S. AKIHAMA) 135
Thermogravimetrisches Verhalten der mit Natriumsulfidlösung erhaltenen Sulfide (I. K. TAIMNI und S. N. TANDON; I. K. TAIMNI und S. N. TANDON) . . . 135
Extrahierbarkeit von Metallchelaten von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (S. SHIBATA) 136
Schnellbestimmung des Kristallwassergehaltes in Magnesiumperchlorattrockenmittel (G. F. SMITH) 136
Apparatur zur Papierelektrophorese mit hohen Spannungen (H. HOFFEREK, W. PAWLITSCHEK und H. WOLFFGANG) 136
Literatur (F. FEIGL; National Academy of Sciences) 283
Spektralanalyse (T. KÁNTOR; L. PÉTER; L. PAKSY; I. BENKÖ und K. ÚJHIDY-FARKAS; M. KULCSÁR; M. KULCSÁR; K. FELSÖ; V. V. GUSARSKIJ und I. A. KUZOVLEV) 284
Flammenphotometrie (S. RAYMOND; R. C. MACDUFFEE; E. PUNGOR und M. HANGOS-MAHR; E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE) 286
Kombinierte Berechnungen bei colorimetrischen Bestimmungen mit großer Schwankungsbreite (P. A. ANASTASSIADIS) 287
Streubereich chromatographischer Bestimmungen (YU. B. FILIPPOVIČ) . . . 287
Gaschromatographie (T. HARUKI; W. W. HANNEMAN, C. F. SPENCER und J. F. JOHNSON; R. S. JUVET und F. M. WACHI; W. J. DE WET und V. PRETORIUS; W. J. DE WET und V. PRETORIUS; J. E. STEWART, R. O. BRACE, T. JOHNS und W. F. ULRICH; K. OTTO und M. DOUBEK). Mit 1 Textabbildung 288
Mikroelektrophorese an Celluloseacetatmembranen (B. W. GRUNBAUM, P. L. KIRK und W. A. ATCHLEY; B. W. GRUNBAUM und P. L. KIRK; R. CONSDEN und J. KOHN) 290
Coulometrische Titration (A. TAKAHASHI; A. TAKAHASHI; Y. MAEKAWA und Y. OKAZAKI; R. B. HANSELMAN und L. B. ROGERS; E. BISHOP; E. BISHOP). Mit 1 Textabbildung 291
Gerät für Elektrolysen bei konstantem Potential (N. J. WADSWORTH) 293
Chronopotentiometrie (W. H. REINMUTH A. C. TESTA und W. H. REINMUTH; W. K. SNEAD und A. E. REMICK; H. MATSUDA; A. C. TESTA und W. H. REINMUTH; O. DRAČKA; R. M. KING und C. N. REILLEY; D. H. GESKE) . 293
Potentiograph (K. HÄDICKE) 294
Polarographie (M. T. KELLEY, D. J. FISHER und H. C. JONES; M. T. KELLEY, H. C. JONES und D. J. FISHER; J. V. A. NOVÁK; J. V. A. NOVÁK; J. V. A. NOVÁK; W. U. MALIK und R. HAQUE; R. KALVODA). Mit 1 Textabbildung . 295
Untersuchungen über die Eignung der schnell tropfenden Quecksilberelektrode für Messungen in stationären Medien (R. TAMAMUSHI, S. MOMIYAMA und N. TANAKA). Mit 1 Textabbildung 296
Voltammetrie mit Wechselstrom an festen Elektroden (D. E. WALKER, R. N. ADAMS und A. L. JULIARD; C. OLSON und R. N. ADAMS) 297

Seite

Dreidimensionale Darstellung voltammetrischer Prozesse (W. R. Reinmuth; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman) 298
Bestimmung der Konzentration einiger Metallionen aus der Änderung der Stromstärke in einem aus Zink und Quecksilber bestehenden galvanischen Element ohne Anlegen einer äußeren Spannung (A. Piotrowski und B. Belski) 298
Hochfrequenztitrimetrie (E. Pungor und L. Balázs; E. Pungor und L. Balázs) 299
Gaszählrohr zur Messung von ^{14}C- und ^{3}H-Aktivitäten (W. H. Melhuish) . . 299
Bestimmung der ^{14}C-Aktivität von geringen Mengen niedrig siedender Flüssigkeiten (W. Schweers) 300
Eignung der Koflerschen thermomikroskopischen Methoden zur Analyse von Dreistoffgemischen (M. Brandstätter-Kuhnert und J. Obkircher; M. Brandstätter-Kuhnert und A. Matinek; L. Kofler; A. Kofler) . 300
Neue Fortschritte in der Technik des Ringofens von H. Weisz (L. Serrano Bergés; L. Serrano Bergés) 300
Einige Azoxyverbindungen als Reagentien zum Nachweis von Kationen (V. M. Dziomko und K. A. Dunaevskaja) 301
Möglichkeiten zum Einsatz von Natriumchloritlösungen als oxydierendes Agens in der Titrimetrie (J. Minczewski und U. Glabisz) 301
Maskierung von Kationen bei komplexometrischen Titrationen (Ju. V. Moračevskij und L. A. Volf) 301
„Vergrößerungsverfahren" bei photometrischen Ultramikrotitrationen mit lichtelektrischer Endpunktsbestimmung (J. Mika und B. Szopory) . . . 302
Ionenaustausch-Eigenschaften von Silicagel (S. Ahrland, I. Grenthe und B. Norén) 302
Charakteristik einer Borcarbidelektrode (T. R. Mueller und R. N. Adams) . 303
Gerät zur Konstanthaltung von p_H-Werten (K. I. Wood; M. G. Scroggie) . 303
Verbesserung der Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe (R. Antonacopoulos; N. Antonacopoulos) 303
Gasabsorptionsvorrichtung (I. Holm-Jensen). Mit 1 Textabbildung 303

II. Analyse anorganischer Stoffe

Coulometrische permanganometrische Mikrobestimmung von Wasserstoffperoxid (P. S. Tudundžić und M. M. Paunović; P. S. Tutundžić und S. Mladenović) 47
Trennung der Alkalimetallgruppen Li—Na—K und K—Rb—Cs (C. Bergamini und G. Rapi) 47
Titrimetrische Kaliumbestimmung mit Tetraphenyloborat (E. D. Schall; F. Bermejo-Martínez und M. Gonalons-Bori) 47
Caesium (H. A. C. Montgomery) 48
Kupfer (M. Koch, V. Svoboda und J. Körbl; D. Banerjea und B. Chakarvarty; D. Banerjea und P. Ray; D. G. Davis) 48
Gravimetrische Bestimmung von Gold(III) (A. K. Mukherji) 49
Gleichzeitige Bestimmung von Scandium und Dysprosium (M. Okada) . . . 49
Qualitative und quantitative Analyse von Radionukliden (Z. Pučar und Z. Jacovac; Z. Pučar) 49
Anwendung der Neutronen-Aktivierungsanalyse auf die Polarographie von Holmium (H. Hamaguchi, J. Hashimoto, K. Hosohara und Y. Narusawa) 50
Thorium (A. Corsini und R. P. Graham; F. Hecht und W. Ehrmann; K. Takiyama, E. D. Salesin und L. Gordon) 50
Uran (E. Sørensen; F. A. Centanni, A. M. Ross und M. A. De Sesa; I. Schönfeld, M. El Garhy, Ch. Friedmann und J. Veselsky; S. Sagi und G. Gopala Rao) 51
Indium (M. Kopanica und R. Přibil; M. Kopanica und R. Přibil) 51
Quantitative Trennung von Germanium und Antimon und Bestimmung von Antimon neben der 10—100fachen Menge Germanium (A. M. Ghe) . . . 52

Seite

Verhalten von Plumbationen bei der polarographischen Reduktion in alkalischer Lösung (D. M. Kern) 53
Radiometrische Bestimmung von Zirkoniumspuren (K. R. Kar und B. C. Sawhney) 53
Nachweis des Nitritions (W. Wawrzyczek) 53
Tüpfelnachweis von Phosphatspuren auf imprägniertem Papier (R. Antoszewski und S. Knypl; R. Antoszewski und J. S. Knypl) 54
Wismut (J. Forrest und H. L. Finston; H. Yoshida; H. Basińska und Z. Orylski; H. Basińska und Z. Orylski; R. S. Saxena und C. S. Bhatnagar) 54
Vanadium (F. Maggio und F. P. Cavasino; H. Walędziak, K. Gorczyńska und D. Ciecierska-Stokłosa; W. M. Wise und W. W. Brandt; K. Gorczyńska, H. Walędziak und D. Ciecierska-Stokłosa; D. Ciecierska-Stokłosa, K. Gorczyńska, J. Świetosławska und H. Walędziak) . . 55
Bestimmung von Spuren Sulfid oder Thiosulfat auf Grund der Induktion der Jod-Azidreaktion (Z. Kurzawa; Z. Kurzawa) 56
Radiochemische Bestimmung von Polythionaten (N.-H. Schöön, N.-H. Schöön) 57
Spektralphotometrische Bestimmung von Tellur(IV) (O. B. Skaar und F. J. Langmyhr) 58
Colorimetrische Bestimmung von Molybdat mit Brenzcatechin (G. P. Haight jr. und V. Paragamian; S. Seifter und B. Novic) 58
Spektralphotometrische Bestimmung von 0,4—5 ppm Chlorid (T. Nash) . . 59
Titration des Jodids (L. W. Andrews; J. J. Kipling und G. Grimes) . . . 59
Analytische Anwendbarkeit von 3-Acetyl-4-hydrocumarin zur spektralphotometrischen Bestimmung von Eisen(II) (A. N. Bhat und B. D. Jain) . . . 59
Redoxkinetische Titration von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Kobaltsulfat (K. Sundararajan; K. S. G. Doss, U. H. Narayanan und K. Sundararajan; K. S. G. Doss, K. Sundararajan, U. H. Narayanan und S. Visvanathan) 59
Kobalt (J. Scherzer und V. Rona; F. Vydra und R. Přibil) 60
Palladium (V. Voicu und I. Dema; I. Dema und V. Voicu; V. Voicu und I. Dema; T. Uno und S. Akihama; J. F. Duke und W. Stawpert) . . . 60
Spektralphotometrische Bestimmung von 0,3—1,5 ppm Rhodium (G. H. Ayres und F. L. Johnson jr.) 62
Spektralphotometrische Bestimmung von 1—12 ppm Platin(IV) (J. G. Sen Gupta) 62
Natriumbestimmung mit Hilfe der Atom-Absorptionsspektroskopie (J. W. Robinson) 304
Kaliumbestimmung auf Grund seiner natürlichen Radioaktivität (M. I. Pavlova und T. M. Chrenkova) 305
Komplexometrische Bestimmung des Kaliums neben Ammonium (A. Holasek, H. Lieb und M. Pećar) 305
Kupfer (M. Wroński; M. Wroński; E. Wiesenberger) 306
Darstellung von hochspezifischem ^{64}Cu, ^{65}Ni und ^{56}Mn (E. Ebihara und K. Yoshihara) 306
Bestimmung kleiner Mengen Silber und Quecksilber(II) (M. Wroński) . . . 307
Papierchromatographische Trennung von Silber-, Blei- und Quecksilber(II)-ionen in Gegenwart von β,β'-Diaminodiäthyläther-N,N′-tetraessigsäure (P.-E. Wenger, J. Kapétanidis und W. von Janstein) 307
Mikroskopischer Nachweis einiger zweiwertiger Kationen (S. I. Gusev, V. I. Kumov und Z. A. Bitovt; S. I. Gusev und V. I. Kumov; A. M. Strogánova; E. V. Sokolova) 308
Magnesium (M. Mára, R. Palouš und V. Pavelka; R. Palouš, V. Pavelka und M. Mára) 308
Empfindliches und spezifisches Reagens zum Nachweis von Calcium (R. A. Close und T. S. West) 308
Calcium und Magnesium (H. Diehl und J. Ellingboe; F. Lindstrom und H. Diehl; Z. Zalessky, J. Debras-Guedon und I. A. Voinovitch) . . 309

Seite

Selektive Abtrennung von radioaktivem Strontium (K. H. Lieser und W. Hild) 310
Komplexometrische Bestimmung von Strontium und Barium (L. A. Volf; L. A. Volf; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) 310
Barium (S. M. Khopkar und A. K. De) 311
Photometrische Mikrobestimmung von Zink mit Dithizon (F. Burriel-Martí und R. G. Andreu) 311
Extraktion und anschließende amperometrische Titration von Zink und Cadmium nebeneinander mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (J. I. Usatenko und F. M. Tuljupa) 311
Maßanalytische Bestimmung von Quecksilber(I)-ionen (H. Basińska und A. Bukowska) 312
Bestimmung von Quecksilber(I) durch Titration mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung gegen sym.-Diphenylcarbazon als Indicator (H. Basińska und A. Bukowska) 312
Colorimetrische Bestimmung von Aluminium (Y. Arikawa) 313
Eine neue volumetrische Methode zur Analyse von Aluminatlösungen (A. A. Baškirceva und L. D. Prudnikova) 313
Chelatometrische Bestimmung von Aluminium, Nickel und Mangan ohne vorausgehende Trennung (D. H. Wilkins) 314
Amperometrische Titration von Yttrium mit Kupferronlösung (V. D. Vasilenko) 314
Erleichterung der Spurenanalyse von Seltenen Erdmetallen (S. Kerekes) . . 314
Flammenphotometrische Lanthanbestimmung (E. Sudô, H. Gotô und S. Ikeda; H. Gotô, S. Takeyama und E. Sudô) 315
Trennung von Cer und Seltenen Erden (S. S. McCown und R. P. Larsen) . . 315
Erbium (I. P. Efimov und V. M. Ivanov; M. Okada) 315
Thorium (J. H. Stewart jr.; R. E. Barringer; V. V. Subbanna und A. K. Bhattacharya; V. M. Vladimirova und N. K. Davidovič; S. B. Savvin; V. F. Lukjanov, S. B. Savvin und I. V. Nikolskaja) 316
Uran (T. S. Urbański; G. Gopala Rao, und T. P. Sastri; V. I. Kuznecov und T. N. Kukiševa; J. L. Saunderson) 317
Spektralphotometrische Bestimmung von Indium mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (S. Shibata) 319
Verwendung von Aluminiumelektroden zu Fluoridbestimmungen (W. M. MacNevin und R. M. Wilson) 319
Abtrennung des Urans von den Seltenen Erden (D. Purushottam) 365
Abtrennung von Plutonium und Spaltprodukten aus bestrahltem Uran (S. Ahrland, I. Grenthe und B. Norén) 365
Gallium (I. A. Cerkovnickaja, A. I. Kalinin und Ju. V. Moračevskij; A. I. Busev und V. G. Tipcova) 365
Photometrische Bestimmung von Gallium und Indium (I. P. Alimarin, A. P. Golovina und V. G. Torgov) 366
Argentometrische Cyanidbestimmung (M. Wroński; M. Wroński) 366
Rhodanid (Z. Kurzawa; Z. Kurzawa; Z. Kurzawa) 368
Germanium (G. Sauvenier und G. Duyckaerts; Z. Řezáč und L. Růžičková) 369
Coulometrische Zinnbestimmung (A. J. Bard; J. J. Lingane) 369
Trennung von Zinn(IV) und Blei (G. Nakagawa) 370
Bleibestimmung (H. Basińska und K. Przybyszewska) 370
Polarographische Analyse von Blei, Cadmium und Zink (T. Takahashi und H. Shirai) 371
Titan (L. Giuffrè und F. M. Capizzi; H. Martin und J. Stedefeder) 371
Bestimmung von Zirkonium (S. Shibata, Y. Ishiguro und T. Matsumae) 371
Schnelle und quantitative Abtrennung des ^{95}Zr und ^{95}Nb von anderen langlebigen Spaltprodukten (A. C. Leaf) 372
Chromatographische Trennung von Zirkonium und Hafnium am Kationenaustauscher (I. N. Marov, V. K. Beljaeva, A. N. Ermakov und D. I. Rjabčikov; D. I. Rjabčikov, A. N. Ermakov, V. K. Beljaeva und I. N. Marov) 372

Seite

Abtrennung des Hafniums von Zirkonium (G. M. Kolosova, Yun-Pan Čen und M. M. Senjavin) 372
Polarographische Bestimmung von Stickstoffwassersäure (J. Mašek) . . . 373
Bestimmung von Nitraten mit Phenolsulfonsäure (F. B. Hora und P. J. Webber) 373
Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit neben Phosphat (T. D. Verbickaja und N. K. Romanova) 373
Arsen (W. B. Swann, J. F. Hazel und W. M. McNabb) 374
Antimon (Gh. Ciuhandu; Gh. Ciuhandu und M. Rocsin; Gh. Ciuhandu und M. Rocsin). Mit 1 Textabbildung 374
Wismut (H. Onishi und N. Ishiwatari; N. K. Dutt) 375
Wismut, Thorium (H. Basińska und K. Orylska; H. Basińska und K. Przybyszewska; H. Basińska und K. Orylska) 376
Bestimmung von Schwefel in Gegenwart des als Vulkanisationsbeschleuniger verwendeten Mercaptobenzthiazols (P. K. Chatterjee, D. Banerjee und A. K. Sircar; O. Lorenz und E. Echte; P. K. Chatterjee, D. Banerjee und A. K. Sircar) 377
Sulfatbestimmung (E. I. Vail, V. A. Kremer und A. P. Mirnaja; V. A. Kremer und E. I. Vail) 377
Empfindlicher Nachweis von Sulfat- und Pyrosulfationen in der Papierchromatographie (R. Rudnicki; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) . . . 377
Mikrokristalloskopischer Nachweis von Sulfat-, Sulfit- und Thiosulfationen (V. G. Silničenko) 378
Selen (O. F. Česnokov und V. S. Suchnevič; A. K. Rusanov und T. I. Tarasova; A. K. Rusanov und V. G. Chitrov) 378
Photometrische Bestimmung von Tellur mit Bismuthiol(II) (J. Jankovský und O. Kšir) 378
Bestimmung geringer Fluoridgehalte in Flüssigkeiten (S. A. Bartkiewicz und J. W. Robinson). Mit 1 Textabbildung 380
Anwendung und Wirkungsweise von Phloroglucin als Indicator bei der mercurometrischen Chlorionenbestimmung in stark salpetersaurer Lösung (B. D. Berezin und L. G. Pogodina) 380
Potentiometrische Titration von Bromid mit Hypochlorit (S. K. Čirkov; V. S. Ogienko) 381
Mikrobestimmung von Bromid und Jodid (A. J. Hłyńczak, J. S. Knypl und R. Antoszewski; R. Antoszewski; R. Antoszewski und J. S. Knypl; J. S. Knypl und R. Antoszewski; R. Antoszewski und J. S. Knypl) 381
Lösungsmitteleffekte bei der Elektro-Oxydation von Jodid (R. T. Iwamoto) 382
Eisen (V. P. Hirsjärvi, B. Salovius und M. Uosukainen; V. P. Hirsjärvi, B. Salovius und M. Uosukainen; T. Takahashi und H. Sakurai) 382
Verwendung von Zimtsäure zur gravimetrischen Bestimmung von Eisen, Aluminium und Chrom neben Mangan, Nickel, Kobalt und Zink (E. A. Ostroumov und I. I. Volkov) 382
Trennung und Bestimmung von Eisen, Titan und Aluminium (V. P. Živopiscev und A. A. Minin) 383
Voltammetrische Bestimmung geringster Nickelmengen durch anodische Auflösung (M. M. Nicholson; M. M. Nicholson) 383
Rhodium (F. Pantani und P. G. Desideri) 384
Bestimmung von Palladium und seine Trennung von Nickel, Zink und Kupfer (N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma) 384
Spektralphotometrische Vanadiumbestimmung als Molybdovanadiumsäure (G. W. Wallace und M. G. Mellon; J. H. Yoe und A. L. Jones) 434
Selen (H. Ariyoshi, M. Kiniwa und K. Tōei; F. J. Langmyhr und S. H. Omang) 435
Adsorption von Polonium an Cellulose und Glas (R. Tauber und T. Schönfeld) 435
Bestimmung von 12-Wolframphosphorsäure mit Tri-n-butylamin (C. C. Miller und D. H. Thow; C. C. Miller und D. H. Thow) 436
Fluorid (H. Weisz; H. H. Willard und C. A. Horton; Z. Kolařik) 436

Seite

Nachweis von anorganischen und organischen jodhaltigen Verbindungen auf Papierchromatogrammen (C. H. Bowden, W. F. MacLagan und J. H. Wilkinson; I. M. Kolthoff und E. B. Sandell; J. M. Calvo und L. Bascur) 437
Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Technetium(VII) mit Thioglykolsäure (F. J. Miller und P. F. Thomason; G. E. Boyd) 437
Spektralphotometrische Untersuchung über die Zusammensetzung und Stabilitätskonstanten von Eisen(II)-komplexen mit Pyridin- und Chinolincarbonsäuren (A. K. Majumdar und S. P. Bag) 437
Abtrennung und Bestimmung der Platinmetalle (S. T. Payne) 438

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Vorgänge bei der Oxydation organischer Verbindungen im Verbrennungsrohr bei der Elementaranalyse (G. Kainz und H. Horwatitsch) 63
Manometrisches Halbmikroverfahren zur C—H-Bestimmung (R. L. Scott, J. E. Puckett, H. A. Price, M. D. Grimes und B. J. Heinrich) 63
Absorption von Stickoxiden durch Mangandioxid bei der C—H-Bestimmung (M. Večeřa und D. Šnobl) 64
Neue Halbmikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen (E. Kozłowski und Z. Ledóchowski) 64
Stickstoff (E. L. Nelson; J. L. Lingane und L. H. Pecsok; L. Nicolas und J. Mansel; R. Lévy und B. Cousin; H. Roth). Mit 2 Textabbildungen 64
Nachweis von Stickstoff und Schwefel in organischen Verbindungen (J. Patrick und F. Schneider) 67
Anwendung der Kolbenverbrennung nach W. Schöniger auf die Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen (W. Schöniger; A. Dirscherl und F. Erne) 68
Bestimmung von Spuren Arsen in organischen Substanzen (Analytical Methods Committee) 69
Bestimmung von Chlor nach der Sauerstoffkolben-Methode (J. Haslam, J. B. Hamilton und D. C. M. Squirrell; A. J. Martin und H. Deveraux) 69
Mikrobestimmungen des Feuchtigkeitsgehaltes organischer Verbindungen (A. C. Thomas) 320
Maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen (R. Püschel und H. Wittmann) 320

2. Qualitative und quantitative Analyse

Nachweis von organischen Verbindungen (L. Rosenthaler) 204
Reaktion einer Anzahl funktioneller Gruppen mit Jodwasserstoffreagentien für die Zeisel-Methode (W. J. Kirsten und S. K. Nilsson) 204
Zwei neue stationäre Phasen für die gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen C_2—C_6 (A. van der Wiel) 204
Gaschromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen hohen Molekulargewichtes (C. G. Scott und D. A. Rowell) 205
Nachweis von einbasischen Phosphorsäureestern (H. W. Yurow, D. H. Rosenblatt und J. Epstein; S. C. Wang und F. W. Schueler) 205
Bedingungen für die Analyse von Thiosulfonaten (D. Barnard, M. B. Evans, G. M. C. Higgins und J. F. Smith) 205
Die Bestimmung aliphatischer Amine durch Gaschromatographie (J. Franc und M. Wurst; G. E. Green; J. Franc und M. Wurst) 205
Aldehydbestimmung auf Grund der Oxydation mit Silberoxid (Z. Bellen; Z. Bellen und B. Sękowska) 206
Acetal-, Ketal- und Vinylätherbestimmung (B. Budéšínský und J. Körbl) 206

Seite

Colorimetrischer Nachweis für 2-Heptanon und andere Ketone (C. W. Haidle und S. G. Knight) 207
Bestimmung von Chloroform in wäßrigen Lösungen (E. A. Robinson) 207
Jodoformbestimmung durch Photooxydation (S. Bose; R. M. Verma und S. Bose) 208
Bestimmung organischer Säuren mittels Papierchromatographie (J. Pásková und V. Munk) 208
Gaschromatographische Trennung von unveresterten Fettsäuren (L. D. Metcalfe) 208
Diazotiertes p-Nitranilin als Sprühreagens für Ammoniumsalze von aliphatischen Säuren (A. E. Whitfield) 209
Mikromethode zur Bestimmung der Lävulinsäure (Nai-Siang Jiang und D. P. Groth) 209
Bestimmung von Glycerin und Anilin nebeneinander (F. Polak und L. Wilkosz) 209
Störende Faktoren bei der Bestimmung von Citronensäure (J. R. Marier und M. Boulet; J. R. Marier und M. Boulet) 210
Bestimmung von Glucose, Fructose und Saccharose (E. Michalski, K. Czarnecki und M. Ignaczak; G. F. Smith und C. Getz) 210
Neue Tüpfelreaktion auf verschiedene Nitrobenzolderivate (V. Anger) 211
Quantitative Analyse von Gemischen aus Phenol, o-, m- und p-Kresol, m- und p-Äthylphenol und sämtlichen isomeren Xylenolen (M. J. Bastin-Merkeman und H. G. Dietz) 211
Photometrische Bestimmung von Phenolen, Arylaminen und Aldehyden mit 3-Phenyl-5-nitrosamino-1,2,4-thiodiazol als Reagens (M. Pesez, J. Bartos und J.-F. Burtin; J. Goerdeler; J. Goerdeler und K. Deselaers) . . 212
Indirekte Bestimmung von Thioglykol-, Thiomilch- und Thioäpfelsäure (F. Buscarons, J. Artigas und C. Rodriguez-Roda) 212
Potentiometrische Titration aliphatischer und aromatischer primärer, sekundärer und tertiärer Amine nebeneinander (W. Huber) 212
Mikrobestimmung von Azo- und Diazoniumverbindungen sowie von Nitroarylhydrazinen (J. V. Earley und T. S. Ma; T. S. Ma und J. V. Earley) . . . 213
Polarographie von Arsonsäuren (C. P. Wallis) 213
Fluorimetrische Bestimmung von o-Phthalsäure (G. A. Thommes und E. Leininger) 214
Polarographische Simultanbestimmung von Pyridoxal und Pyridoxal-5-phosphat (O. Manoušek und P. Zuman) 214
Bestimmung verschiedener Pyrazolonderivate (R. Vasiliev, V. Scînteie, I. Chialda, E. Sişman, J. Fruchter und M. Jecu; I. M. Kolthoff; R. Vasiliev, V. Scînteie und I. Chialda) 215
Polarographie von Halogeno- und Cyano-Pyridinen (E. Laviron; J. Tirouflet und E. Laviron; E. Laviron und J. Tirouflet) 216
Thermische Zersetzung der Tetraphenyloborate von 8-Hydroxychinolin, 2-Methyl-, 5,7-Dichlor-, 5,7-Dibrom- und 5,7-Dijod-oxin (W. W. Wendlandt, J. H. van Tassel und G. R. Horton) 216
Bestimmung von Piperazin (I. Grecu) 216
Nachweis und Bestimmung von Organozinnverbindungen (K. Bürger; W. Haucock und E. A. Laws) 438
Mikrobestimmung von Carbonylgruppen (V. A. Klimova und K. C. Zabrodina) 439
Potentiometrische Titration organischer Verbindungen in nichtwäßrigem Medium (A. P. Kreškov, L. N. Bykova und N. Š. Šemet) 439
Photometrische Bestimmung von Hydroxyl-, Carbonyl- und primären Aminogruppen (M. Pesez und J. Bartos) 440
Neue Tüpfelreaktion für aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde (E. Sawicki und T. W. Stanley) 440
Bestimmung von Thioäthanolamin und dem entsprechenden Disulfid nebeneinander (E. C. Chevalier und W. C. Purdy) 441

Seite

Jodometrische Bestimmung von N-Methylthiocarbamiden (P. C. Gupta; P. C. Gupta) 441
Polarographische Analyse von organischen Peroxiden (E. J. Kuta und F. W. Quackenbush) 442
Bestimmung von Verunreinigungen in Vinylacetat (S. Usami) 442
Katalytischer Tüpfelnachweis von Äther (F. Feigl, J. R. Amaral und D. Haguenauer-Castro) 442
Bestimmung von Phenylquecksilberacetat (Y. Nagase, S. Baba und M. Suzuki) 443
Gaschromatographische Untersuchung von Chloroform verschiedenen Reinheitsgrades (E. Gloesener) 443
Papierchromatographische Trennung von unverzweigten gesättigten, ungesättigten und hydroxylierten Fettsäuren (V. P. Skipski, S. M. Arfin und M. M. Rapport; E. K. Alimova und G. D. Bolgova; M. M. Rapport, L. Graf, N. Alonzo und V. P. Skipski) 443
Quantitative Bestimmung von α-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure neben verschiedenen anderen Chlormethylphenoxypropionsäuren (H. G. Higson und D. Butler) 444
Titration sehr schwacher Basen in wasserfreier Essigsäure mit Perchlorsäure (A. M. Škodin und L. I. Karkuzaki) 444
Bestimmung von Hydroxysäuren durch photochemische Reaktion mit Cer(IV) (N. K. Mathur und S. P. Rao) 444
Titrationen von Dichloressigsäure, β-Naphthylaminhydrochlorid und Ammoniumjodid in Dimethylformamid mit Lösungen der Alkalimethoxide (S. F. Ting, W. S. Jeffery und E. L. Grove) 445
Quantitative Bestimmung der Beimengungen des Adipinsäuredinitrils (A. A. Kalugin, E. M. Perepletčikova, E. N. Zilberman, Ju. V. Vodzinskij und A. E. Kulikova) 445
Analyse von Nitroglycerin und Dinitroglykol (J. S. Hetman) 445
Trennung der Methylglykoside von Tri-O-methylpentosen und Tetra-O-methylhexosen (H. W. Kircher) 446
Trennung von 2,3-O-Isopropyliden-L-Sorbofuranose und 2,3;4,6-Di-O-Isopropyliden-L-Sorbofuranose (M. Sterescu, S. Arizan und S. Popa) 446
Direkte volumetrische Bestimmung von Zuckern (A. V. Ablov und D. G. Batyr). Mit 1 Textabbildung 447
Papierchromatographie von Zuckern (R. W. Bailey und E. J. Bourne) . . . 448
Bestimmung von Carboxylgruppen in oxydierter Cellulose (P. Bussière, L. Gavet und P. Rochas; J. Farrar, S. M. Neale und G. R. Williamson) 448
Trennung und Bestimmung von α- und β-Naphthalinsulfonsäure (W. Funasaka, T. Kojima und K. Fujimura) 449
Identifizierung von Phenolen, Aminen und Aminoalkoholen (J. Woliński, D. Buza, E. Czerwińska-Fejgin und W. Zamłyński) 449
Bestimmung von Hydrochinon durch potentiometrische Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung (K. Ueno und T. Tachikawa) 449
Farbreagens für primäre aromatische Amine (S. Sakai, K. Suzuki, H. Mori und M. Fujino) 450
Bestimmung primärer aromatischer Amine sowie reaktiver Methylgruppen (N. K. Mathur, S. P. Rao und D. Narain) 450
Qualitativer Nachweis von aromatischen Aminen (W. E. Hearn und R. Kinghorn) 450
Nachweis und colorimetrische Bestimmung von aromatischen Polynitroverbindungen (E. Sawicki und T. W. Stanley) 450
Direkte reduktometrische Titration von Azofarbstoffen mit Vanadium(II)-sulfat (M. Matrka und Z. Ságner; K. Maass; M. Matrka und Z. Ságner) . 451
Amperometrische Titration von Äthylendiamintetraacetat und 1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (D. Roubalova und J. Doležal) 451
Chromatographische Trennung von Carbonsäuren mit phenolischen Hydroxylgruppen (T. Seki, K. Inamori und K. Sano) 452

Seite

Bestimmung von Terephthalsäure in Mengen von nur 0,1% in Gemischen der Phthalsäure-Isomeren (M. E. Hall und R. C. McNutt) 452
Polarographisches Verhalten von 4-Nitrophenyl- und 4-Aminophenyl-azosalicylsäure (A. S. Levin und Z. I. Fodiman) 452
Quantitative polarographische Radikalbestimmung (H. Berg und H. Schweiss) 452
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Aminoanthrachinonen (J. Gasparič) 453
Potentiometrische Bestimmung monosubstituierter 1,3,4-Oxadiazole (A. P. Grekov und O. P. Švajka) 453

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Gaschromatographische Analyse von flüchtigen Bestandteilen aus Lebensmitteln (W. W. Nawar und I. S. Fagerson) 70
Nachweis eines Zusatzes von Invertzucker in Traubenmosten und Weinen (F. H. Mühlberger) 70
Qualitativer papierchromatographischer Nachweis geringer Mengen laurinsäurehaltiger Fremdfette in Kakaobutter (H. Sacher; H. P. Kaufmann und E. Mohr; J. Grossfeld und A. Miermeister) 70
Bestimmung von kleinen Mengen DDT in Mehl und anderen Nahrungsmitteln (DDT-Panel; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller; B. Davidow) 71
Neuere Methoden zur Analyse des Honigs (J. W. White jr.; J. W. White jr.; J. W. White jr.; B. A. Brice, A. Turner jr. und J. W. White jr.; J. W. White jr., J. Petty und R. B. Hager) 71
Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Hexacyanoferrat(II)-ions (J. R. Marier und D. S. Clark) 71
Papierchromatographische Analyse der stickstoffhaltigen Nichteiweißverbindungen im Kohl (R. M. Zacharius, E. G. Kelley und J. J. McGuire; E. G. Kelley, R. M. Zacharius, S. Krulick und R. B. Greenspun) . . . 72
Flüchtige Geruchs- und Geschmacksstoffe in Milch (J. D. Wynn, J. R. Brunner und G. M. Trout) 72
Methode zur Bestimmung von Jod-131 in Milch (G. K. Murthy und J. E. Campbell; G. K. Murthy, J. E. Coakley und J. E. Campbell) 72
Gaschromatographische Analyse der Methylester der Fettsäuren C_4—C_{14} der Milch (S. Patton, R. D. McCarthy, L. Evans und T. R. Lynn) . . . 73
Schneller Nachweis von Terramycin in Milch (H. E. Kennedy und W. J. Harper) 73
Nachweis von Distickstoffoxid in Schlagsahne (H. Sperlich) 73
Bestimmung von natürlichen Farbstoffen in Eiern (R. H. Forsythe) 74
Stärkebestimmung in Fleischerzeugnissen (J. B. Jones) 74
Qualitativer Nachweis von Vanille-Harz (J. Fitelson; J. Fitelson; L. C. Mitchell) 74
Chromatographisches Verfahren zur Bestimmung der organischen Säuren in Vanille-Extrakten (J. H. Sullivan, W. A. Voelker und W. H. Stahl). Mit 2 Textabbildungen 75
Vitamine (E. L. Gadsen, C. H. Edwards und G. A. Edwards; A. Fujita und K. Kimura; K. Myszkowska, J. Tautt, S. Tuszyńska und W. Woźniak; Z. Bożyk und H. Goch; E. Pijanowski; S. Krauze, Z. Bożyk und W. Ociepka; A. Emmerie und M. van Eekelen; E. Pijanowski; Th. von Fellenberg; I. Crossland; H. Noll) 76
Nachweismöglichkeiten der roten Lebensmittelfarben und des Rhodamins B mittels des Infrarotspektrums (M. Suzuki, E. Nakamura und Y. Nagase; N. J. Youden) 79
Allgemein brauchbare mobile Phase für die Papierchromatographie wasserlöslicher Lebensmittelfarbstoffe (J. C. Riemersma und F. J. M. Heslinga) 79

Seite

Gaschromatographische Prüfung von Amylalkohol auf seine Eignung als Reagens zur butyrometrischen Fettbestimmung nach Gerber (H. Hänni und W. Ritter) 385
Trennung und Identifizierung der organischen Säuren des Kleehonigs (E. E. Stinson, M. H. Subers, J. Petty und J. W. White jr.) 385
Identifizierung mehrerer Carbonylverbindungen in Äthanolextrakten von frischem Weißbrot (H. Ng, D. J. Reed und J. W. Pence; E. L. Pippen, E. J. Eyring und M. Nonaka; L. L. Ramsey und W. I. Patterson; M. Nonaka, E. L. Pippen und G. F. Bailey; E. Sundt und M. Winter; R. Ellis, A. M. Gaddis und G. T. Currie) 385
Methylenblau-Reduktionsprobe zur Qualitätsbestimmung von Milch (M. Busse) 386
Kochsalzbestimmung in Butter (Deutsche Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe) 387
Vitamine (B. Gassmann; H. Haenel; D. J. Hennessy, A. M. Steinberg, G. S. Wilson und W. P. Keaveney; A. Fujita, K. Matsuura und K. Fujino) 387
Nachweis von Diphenyl und o-Hydroxyphenylphenol in den Schalen von Citrusfrüchten (E. Bohm) 388
Bestimmung des Isopropylätherextraktes von Lebensmittelfarbstoffen (H. Sulser und O. Högl) 389
Diskriminantenfunktion zur Feststellung von Honigtau (K. C. Kirkwood, T. J. Mitchell und D. Smith) 389

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Isopropanol und Wasser in Aceton (M. Desnoyer) 137
Gaschromatographische Trennung und Analyse der Gemische von Butanolen und Butanalen (M. Šingliar, J. Brida und A. Bobák) 137
Bestimmung von Kobaltcarbonyl in Kohlenwasserstofflösungen (T. F. Cellinskaja, N. I. Zajceva und V. A. Grigor'ev) 138
Bestimmung von Cyclohexanon und Cyclohexanonoxim nebeneinander (A. S. Maslennikov; A. S. Maslennikov; A. S. Maslennikov) 138
Reinheitsprüfung technischer Aminonaphtholsulfonsäuren (Z. Gasparič, J. Kolšek und M. Perpar) 139
Bestimmung der Beimengungen im technischen Epichlorhydrin (V. I. Kolbasov, S. B. Bardenštejn und Džagacpanjan) 139
Flammenphotometrische Bestimmung von Tributylphosphat (J. Malinowski; J. Malinowski und M. Rozmarynowicz; D. W. Brite) 140
Bestimmung von Amyloid in Pflanzen (P. Kooiman) 140
Analyse von Braunkohlenschwelwasser (U. Behrens, U. Ringpfeil und A. Gabert) 140
Anwendung der luminescenzmikroskopischen Sedimentanalyse in der erdölgeologischen Grundlagenforschung (W. Wetzel; W. Wetzel) 140
Massenspektrometrische Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von Benzinen (G. Franke; L. Mikkelsen, R. L. Hopkins und D. Y. Yee) 141
Bestimmung von Thiophen und Thionaphthen in technischen Benzolen und Naphthalinen (M. Hřivnáč und J. Janák) 141
Bestimmung von Bienenwachs in Wachskompositionen (G. Spengler und A. Weber) 142
Bestimmung kleiner Mangangehalte in Pulpe (I. Fineman und T. Westermark) 143
Bestimmung kleiner Monomerenmengen in Latices (J. Brodsky) 143
IR-spektrophotometrische Bestimmung des Gehaltes an Epoxygruppen in nicht gehärteten Epoxyharzen (A. Snowacka) 143
Bestimmung von Acetyl- und Sulfogruppen in acetyliertem und sulfoniertem technischem Polyvinylalkohol (D. Prístavka) 144
Chromatographische Analyse der Mono-, Di- und Triglyceride sowie der Mono- und Diester von Äthylen- und Polyäthylenglykol (G. J. Papariello, S. Chulkaratana, T. Higuchi, J. E. Martin und V. P. Kucheski; L. V. Kavin, R. J. Meyer und T. Higuchi) 145

Seite

Mercurometrische Bestimmungsmethoden von Styrol, Acrylnitril und Acrylsäuremethylester (M. Wroński; M. Wroński) 145
Bestimmung der Verunreinigungen im monomeren Methylmethacrylat und der Pyrolyseprodukte von polymerem Methylmethacrylat (S. Leghissa, G. A. Carazzolo) 146
Turbidimetrische Fällungstitration von Polystyrol (A. R. Mathieson) 146
Nachweis von Benzthiazolderivaten (A. Popoff und V. Gădeva; A. Popoff und V. Gădeva) 146
Identifizierung von Weichmachern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (J. W. C. Peereboom; E. Stahl) 147
Bestimmung des Methylesters der 1-Methylbutylidencyanessigsäure neben dem Methylester der 1-Methylbutylcyanessigsäure (H. Marciszewski) 147
Bestimmung von Fe^{III}, Al^{III}, Cu^{II} und Zn^{II} in Rohr- und Rübenzuckermelasse (F. Bermejo-Martínez, M. Paz-Castro und R. Rey-Mendoza) 148
Bestimmung von Serpasil (Reserpin) in Geflügelfutter (W. J. Mader, R. P. Haycock, P. B. Sheth, und R. J. Connolly; D. Banes) 148
Bestimmung von Trithiadol (Bithionol) in Futtermitteln (C. A. Kelly, E. W. McChesney und M. E. Auerbach; M. E. Auerbach) 149
Bestimmung von Nithiazide in Futtermitteln (C. R. Szalkowski) 149
Bestimmung von 2,4,6-Trichlorphenol (R. U. Schenk) 150
Photometrische Bestimmung und papierchromatographischer Nachweis von Trikresylphosphat in Öl (A. Montag und H. Thiel) 150
Trennung und Bestimmung der DDT-Isomeren (W. Kemula und A. Krzemińska; W. Kemula, D. Sybilska und J. Geisler) 151
Mikrobestimmung von Endrin (E. J. Skerrett und E. A. Baker; E. A. Baker und E. J. Skerrett) 151
Bestimmung des Insecticids Thiodan (G. Zweig und T. E. Archer) 152
Analyse herbicider Mischpräparate aus 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure und 2,3,6-Trichlorbenzoesäure (K. Gardner und K. C. Overton) 152
Phosphorbestimmung in explosiven Präparaten (R. N. Rogers; G. F. Smith; H. C. Diehl und G. F. Smith; R. E. Kitson und M. G. Mellon; K. P. Quinlan und M. A. De Sesa) 153
Nachweis von Mononitrotoluolen in Explosivstoffen (C. B. Hackett und R. M. Clark; S. Ohkuma; J. V. Janowski) 154
Bestimmung von Metol und Hydrochinon im gebrauchten Metol-Hydrochinon-entwickler (J. Šimek) 154
Bestimmung des Chloridgehaltes in Tabak (R. A. Nelson) 155
Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Tabakrauch (A. Candell, A. J. Lindsey und K. Persaud; A. J. Lindsey; B. T. Commins, R. L. Cooper und A. J. Lindsey; R. L. Cooper und A. J. Lindsey) 155
Automatischer Fluorwasserstoff-Monitor (D. F. Adams; D. F. Adams, R. K. Koppe und H. J. Dana; D. F. Adams und R. K. Koppe) 217
Wasseruntersuchung (H. Moser, F. Neumaier und W. Rauert; H. Moser und W. Rauert; K. Schwabe und S. Vollrath) 217
Trennungsgang zur Analyse von langlebigen Spaltprodukten in „fallout"-Proben (G. A. Welford, W. R. Collins jr., R. S. Morse und D. C. Sutton) 218
Serienanalyse von Silber und Gold in Legierungen (P. Fauconnier) 218
Spektrochemische Analyse von „Fissium" auf Cer und Lanthan (G. W. Boyes jr., J. B. Ramsay und R. T. Phelps) 218
Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Beryllium oder Berylliumoxid (J. O. Hibbits, A. F. Rosenberg und R. T. Williams) 219
Bestimmung der spurenweisen Beimengungen in Strontium- und Bariummetall (M. A. Notkina und B. M. Dobkina) 219
Manganspuren in metallischem Uran (D. Ishii) 220
Photometrische Bestimmung des Eisengehaltes von metallischem Uran (D. Ishii) 220
Bestimmung von Stickstoff, Americium, Neptunium und Uran in ppm-Mengen in reinem Plutonium (R. F. Buchanan, J. P. Hughes, J. J. Hines und C. A. A. Bloomquist) 220

Seite

Emissionsspektrographische Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten (M. Brandenstein, I. Janda und E. Schroll; D. M. Shaw, O. J. Joensuu und L. H. Ahrens) 221
Eisen, Stahl (S. Maekawa, Y. Yoneyama und E. Fujimori; C. G. Westwood; K. L. Weiss und H. Sieger; F. Vydra und R. Přibil) 221
Bestimmung von Zirkonium in komplexen Nickellegierungen (B. B. Bach und J. T. Francis) 223
Schnelle und vollständige Abtrennung von radiogenem ^{57}Co aus bestrahltem Nickel (R. Mills und M. J. Vernon) 223
Schnellverfahren zur Analyse von Silicaten und von Eisenerzen (L. Garzón-Ruipérez) 224
Anwendung der Atom-Absorptionsspektroskopie für die Bestimmung des Kupfers in Erzen (A. Strasheim, F. W. E. Strelow und L. R. P Butler) 224
Bestimmung des Silbers in Erzen von geringem Kupfergehalt (W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska-Kostrowicka) 224
Spektrochemische Bestimmung von Lanthan und Scandium in Standard Granit G 1 mit der Additionsmethode (S. Held; F. Rosendahl) 225
Bestimmung von Thallium auch neben großen Überschüssen an Arsen, z. B. in dem Thalliumerz Lorandit (E. Schulek und L. Pataki; E. Schulek und P. v. Villecz) 225
Serienmäßige polarographische Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium und Zink in Mineralien (M. Ionescu und C. Suşman) 226
Abtrennung und Bestimmung von Beryllium in Sedimenten und natürlichen Wässern (J. R. Merill, M. Honda und J. R. Arnold) 226
Sulfatbestimmung in wäßrigen Bodenauszügen (M. Marcu) 227
Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes im Ammoniumnitratdünger und im Ammoniumnitrat-Kalkdünger (P. Hrubeš und L. Kleinová) 227
Bestimmung des freien Schwefels in natürlichen Schwefelvorkommen, in Konzentraten und Flotationsabfällen (T. Tyniec) 227
Anwendung chemisch-physikalischer Methoden zur Untersuchung von Gläsern (G. Gualandi und O. Scaglioni) 228
Komplexometrische Schnellbestimmung von Calcium in Tricalciumphosphat (A. D. Ince und W. A. Forster) 228
Bestimmung von Zink in Verchromungsbädern durch Extraktion mit Methylisobutylketon und Titration mit ÄDTA (N. Tajima und M. Kurobe) . . . 228
Fluorbestimmung in Uran- und Thoriumfluorid durch alkalische Hydrolyse (M. Barrachina-Gómez und L. Gascó Sánchez) 229
Bestimmung des Gehaltes an freier Säure in Plutoniumsalzlösungen (J. L. Pflug und F. J. Miner) 229
Bestimmung von freiem Schwefel und von Antimonpentasulfid in technischem Antimon(III)-sulfid (D. Prístavka) 229
Bestimmung von Nitrat in Nitritproben (W. Leithe) 230
Bestimmung von Eisen, Blei und Arsen in Antimonsulfid (G. Norwitz, J. Cohen und M. E. Everett) 230
Bestimmung von Brom in Ausgangslaugen und entbromierten Laugen bei der Bromdarstellung (J. M. Rafols-Rovira; H. Lapp und H. Reimers) 231
Bestimmung von Kaliumchlorat und Kaliumdichromat in den Massen der Zündholzköpfchen (Z. Marczenko und Z. Skorko-Trybuła) 231
Wasseruntersuchung (W. Dziedzianowicz und R. Olędzka; O. A. Ohlweiler; K. Józefowicz und L. Adamski; G. M. Vajnštejn und P. S. Papsueva) 390
Eisen, Stahl (S. Maekawa und Y. Yoneyama; R. Přibil und Z. Roubal; A. K. Babko und V. P. Marčenko; S. Takeyama, E. Sudô und H. Gotô; S. Takeyama, E. Sudô und H. Gotô; S. Wakamatsu; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; S. Meyer und O. G. Koch) 391
Bestimmung von Phosphor in Erdölprodukten (S. J. Gedansky, J. E. Bowen und O. I. Milner). Mit 1 Textabbildung 395
Literatur (K. Höll; M. J. Rosen und H. A. Goldsmith) 454
Bestimmung von Nitrobenzoldampf in Luft (G. C. Hands) 454

Seite
Bestimmung von Schwefeltrioxid neben Schwefeldioxid in Abgasen (R. S. Fielder und C. H. Morgan) 455
Verwendung von Neon als Trägergas bei gaschromatographischen Heliumbestimmungen in Neonkonzentraten und in Erdgas (E. Zieliński; E. Zieliński; B. A. Rose) 455
Bestimmung des Naphthalingehaltes von Stadtgas mit Pikrinsäure (Gy. Iványi und V. Róna) 455
Titrimetrische Bestimmung von in wasserfreiem Ammoniak gebundenem Kohlendioxid (A. R. Adam, R. Syputa und W. E. Stephenson) 456
Bestimmung der Größenverteilung und Zusammensetzung der Teilchen von Schwefelsäure-Aerosolen (J. P. Lodge jr., J. Ferguson und B. R. Havlik) 456
Treibgas- und Alkohol-Wirkstoffbestimmung in Aerosol-Dosen (C. Bauschinger; C. Liotta) 457
Wasseruntersuchung (J. M. Kruse und M. G. Mellon; T. Unemoto, Y. Tsuda und M. Hayashi; R. R. Brooks) 457
Mikroanalytische Bestimmung kleinster Bleigehalte in urgeschichtlichen Legierungen (Bronzen) (H. Ballczo) 458
Bestimmung von Tellur in Rohkupfer, in ungemünztem Silber und in reinstem Selen (K. Itsuki, A. Ide und A. Minehira) 459
Schnelle Bestimmung von Kupferspuren in metallischem Silber und in Silbernitrat (W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska; W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska) 459
Photometrische Bestimmung von Silber in sehr reinem Gold (M. Miyamoto) . 460
Bestimmung kleiner Mengen Aluminium und Chrom in Magnesium, Calcium und Thorium (L. R. Pittwell; L. R. Pittwell) 460
Bestimmung von Stickstoff in metallischem Calcium (C. den Tandt) 460
Bestimmung von Magnesium und Aluminium in Zinklegierungen (L. Bloch) . 461
Spektralanalyse von Hüttenaluminium (T. Török, O. Szakács und Z. L. Szabó) 461
Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Alkalimengen in Aluminium (E. Pungor und E. Zapp) 462
Bestimmung von Eisen in Aluminiumlegierungen (N. Tajima und M. Kurobe) 462
Spektralphotometrische Bestimmung von Zirkonium in Uran-Plutoniumlegierungen (Fissium) (R. F. Buchanan, J. P. Hughes und C. A. A. Bloomquist) 462
Bestimmung einiger Spaltprodukte in bestrahltem Plutonium (J. W. T. Meadows, G. M. Matlack und G. B. Nelson; S. W. Mayer und E. C. Freiling) 463
Polarographische Bestimmung von Spuren Cadmium und Blei in Indiummetall (M. Ishibashi, T. Fujinaga und A. Saito; B. Breyer, F. Gutman und S. Hacobian; B. Breyer, F. Gutman und H. H. Bauer; F. A. Pohl und W. Bonsels) 463
Schnellbestimmungsverfahren für Blei neben Zinn und Zink in Legierungen (M. Hoffman) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Ausführbarkeit pharmazeutischer Analysen in Gegenwart von Polyäthylenglykol-stearat (K. Dupcza, J. Kelemen, G. Vastagh und E. Zábrák) 80
Alkaloide (G. Biglino) 80

4. Analyse von biologischem Material

Nachweis von Phenothiazinverbindungen im Urin (I. S. Forrest und F. M. Forrest; I. S. Forrest und F. M. Forrest) 156
Bestimmung von Normetanephrin und Metanephrin im Harn (J. Pisano) . . . 156
Bestimmung sehr kleiner Mengen Diäthylstilböstrol (J. M. Goodyear und N. R. Jenkinson) 157

Seite

Trennung von Cholesterin und Cholesterylestern (Č. Michalec und J. Strašek) 157
Bestimmung der Carboxymethylcellulase-Aktivität (G. L. Miller, R. Blum, W. E. Glennon und A. L. Burton; E. T. Reese, R. G. H. Siu und H. S. Levinson; M. A. Jermyn; G. L. Miller und A. L. Burton; G. L. Miller) 157
Spektrophotometrische Bestimmung von Chymotrypsin, Trypsin und Thrombin (G. W. Schwert und Y. Takenaka; B. C. W. Hummel) 158
Nachweis und Bestimmung von Peroxydasen auf Pherogrammstreifen (H. F. Linskens und J. A. M. Schrauwen) 158
Bestimmung von Plasmaamylase (R. W. Marsters, T. D. Kinney und K. Y. Lin; V. C. Myers, A. H. Free und E. E. Rosinski) 159
Bestimmung von Riboflavin und seiner Coenzyme in tierischen Geweben (P. Cerletti und P. Ipata; P. Cerletti, G. Montesi und N. Siliprandi; P. Cerletti und N. Siliprandi; P. Cerletti) 159
Bestimmung des p_H-Wertes, des Kohlendioxidpartialdruckes, des Basenüberschusses und von Standard-Hydrogencarbonat im Capillarblut (O. S. Andersen, K. Engel, K. Jørgensen und P. Astrup) 232
Bestimmung des Säure- oder Basenüberschusses im menschlichen Körper (K. Mellemgaard und P. Astrup; K. Jørgensen und P. Astrup) 232
Trennung der Säuren des Tricarbonsäurecyclus an Celitesäulen (Y. Ueno, H. Oya und T. Bando) 232
Schnellbestimmung von Zink in biologischem Material (H. Keller und W. Grashoff; G. Weitzel und A. M. Fretzdorff; W. Schöniger; J. Knanishu und T. Rice). Mit 1 Textabbildung 233
Bestimmung von Hydrogencarbonat im Blutplasma (I. Holm-Jensen; E. J. Conway; I. Hoim-Jensen) 233
Polarographische Bestimmung von Nitrat in biologischem Material (M. Bartík und J. Kupka; M. Bartík und J. Kupka) 234
Bestimmung von Vanadium in biologischem Material (F. H. Hulcher) 235
Bestimmung von Wolfram im Blutserum und in Pflanzenmaterial (H. J. M. Bowen; R. J. Prestwood) 235
Verwendung von Sulfosalicylsäure zur Eiweißfällung bei der polarographischen Bestimmung von Chloriden in biologischem Material (M. Bartík und J. Kupka) 236
Bestimmung von Eiweiß im Harn (H. W. Marlow) 236
Anfärbung von Proteinen mit Bromphenolblau (G. G. Selman) 236
Trennung der Serumproteine durch Dichte-Gradient-Elektrophorese (J. K. Colehour). Mit 2 Textabbildungen 236
Aminosäuren (C. Montant und J. M. Touze-Soulet; D. L. Buchanan und R. T. Markiw; A. Khachadurian, W. E. Knox und A. M. Cullen; L. Maros, I. Molnár und E. Schulek; E. Schulek und L. Maros). Mit 1 Textabbildung 238
Photometrische Bestimmungsmethode für Phenolsulfonphthalein in Plasmaproben von Rindern (R. R. Anderson und J. P. Mixner; R. R. Anderson und J. P. Mixner) 240
Trennung und Bestimmung von meta-Adrenalin und meta-Noradrenalin (W. v. Studnitz; T. Wieland und G. Pfleiderer; W. v. Studnitz und A. Hanson) 240
Papierchromatographischer Nachweis von Thioharnstoff in Orangeextrakten (W. P. McKinley und R. Yasin; W. P. McKinley und J. H. Mahon; N. L. Allport und J. W. Keyser) 396
Bestimmung von Carboxytolbutamid im Urin (E. Nelson, I. O'Reilly und T. Chulski) 396
Übersicht über Verfahren der Protein-Chromatographie mit Hilfe von Cellulosederivaten (G. Semenza) 397
Papierelektrophorese von Proteinen (A. Seniów). Mit 1 Textabbildung 397
Schnelle Bestimmung von Salicylat in Blut (G. W. Stevenson) 398

Seite

Mikrochemischer Nachweis von charakteristischen funktionellen Gruppen am Steroidmolekül (L. R. Axelrod und J. E. Pulliam; L. R. Axelrod) . . . 399
Bestimmung von Hämoglobin A_2 durch Elektrophorese in Stärkegel (C. A. J. Goldberg und A. C. Ross; C. A. J. Goldberg; C. A. J. Goldberg) . . . 400

5. Toxikologische Analyse

Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung von Organextrakten in Vergiftungsfällen (A. R. Alha, V. Tamminen, A. L. Mukula, E. Levonen, A. Ruohonen und E. Salomaa) 160
Anwendung der Gaschromatographie in der toxikologischen Analyse (G. Machata) 160

Namen- und Sachverzeichnis 464

Aus dem Institut für Tierernährung der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Komm. Direktor: Prof. Dr. K. VÖHRINGER)

Die gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren

Die gaschromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Form ihrer N-Trifluoracetylmethylester *

Von
J. WAGNER und G. WINKLER

Mit 4 Textabbildungen

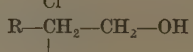
(Eingegangen am 4. November 1960)

Die Analysenverfahren in der Proteinchemie konnten in den letzten Jahren durch Anwendung chromatographischer Methoden ständig verbessert und ergänzt werden. Von den drei prinzipiell möglichen Verfahren der Chromatographie[10]: Adsorptions-, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie ist vor allem bei der Verteilungschromatographie ein Fortschritt zur Trennung und Bestimmung von Aminosäuren durch den Einsatz der Gaschromatographie möglich geworden. Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber anderen chromatographischen Arbeitsweisen bestehen u. a. darin, daß man enge und nahezu symmetrische Berge erhält[7], daß auf Grund der hohen Strömungsgeschwindigkeit der beweglichen Phase bei der niedrigen Viscosität der Schleppgase die Trennzeit sehr gering ist[7], daß die je nach Aufgabenstellung präparierte Säule ohne Regeneration über längere Zeit benutzt werden kann und daß die Detektoren universell verwendbar sind. Voraussetzung ist aber, daß die zu trennenden Stoffe unzersetzt verdampfbar sind und in Dampfform weder mit der Säulenfüllung noch untereinander chemisch reagieren. Die Aminosäuren lassen sich unter den Bedingungen der Gaschromatographie nicht verdampfen und müssen deshalb in entsprechende Derivate überführt werden. Einen Überblick über einige Möglichkeiten gibt Tab. 1 wieder.

Die Reaktionen können aufgegliedert werden in solche, bei denen die Reaktionsprodukte die gleiche Anzahl C-Atome aufweisen wie die Ausgangsaminosäuren (Hydroxy-, Halogensäuren, NH_2-Alkohole usw.), in

* In Gemeinschaftsarbeit mit der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin — Forschungsgemeinschaft — Institut für Verfahrenstechnik der Organischen Chemie, Direktor: Prof. Dr. Dr. h.c. E. LEIBNITZ.

Tabelle 1. *Flüchtige Aminosäurederivate*

Aminosäuren		Reaktionsprodukte
	Umsetzung mit	
	HNO_2	
	$HCl + HNO_3$	
	$Al\,Li\,H_4$	
	Abbau durch	
	Ninhydrin	
	$NaOH + HOCl$	
	Aminosäuren-Decarboxylase	
	Aufbau durch	
	$HCl\ CH_3OH$	
	$SOCl_2/CH_3OH$	
	CH_2N_2/CH_3OH	
	TF-Acetylierung	
	CH_2N_2/Äther	
	$CH_2—C\equiv N + (C_2H_5)_3N$	
	$(CH_3)_3SiCl + (C_2H_5)_3N$	
	Kondens. m. $3\,CH_2O$	

Abbaureaktionen (zu Aldehyden, Aminen usw.) und in solche, bei denen das Ausgangsmolekül vergrößert wird (Veresterungen, Acetylierungen usw.).

In der Literatur sind bisher wenige Arbeiten erschienen, in denen im wesentlichen einige aliphatische neutrale Aminosäuren qualitativ bestimmt wurden. So trennte BAYER[2] die Methylester einiger Aminosäuren auf Säulen, die mit Siliconöl und 10% Na-Capronat als stationäre Phase arbeiteten. Derselbe Autor[1] berichtete später über die gaschromatographische Trennung von Aminosäuremethylestern und von N-Trifluoracetylaminosäureestern. Er erwähnte auch die Trennung der Aldehyde, die nach den Methoden von HUNTER u. Mitarb.[5,6] durch Ninhydrinabbau einfacher Aminosäuren und nach dem Verfahren von LANGHELD[8] aus Aminosäuren mit alkalischer Hypochloritlösung entstanden. Auch BIER u. TEITELBAUM[3,4] bauten die Aminosäuren mit Ninhydrin zu Aldehyden ab. Die gleichen Autoren[3,4] trennten auch Amine, die aus bakteriologischen und katalytischen Abbaureaktionen entstanden. In der Diskussion zu dem oben genannten Vortrag[1] berichtete LIBERTI[9] über den Abbau der Aminosäuren durch HNO_2 zu Oxysäuren und deren Trennung durch Gaschromatographie. Es konnte aber auch für diese Umsetzungsreaktion der Aminosäuren gezeigt werden, daß sie nicht eindeutig verläuft. Es seien auch die Arbeiten von YOUNGS[16] erwähnt, der die N-Acetylaminosäurebutylester von Valin, Leucin und Isoleucin darstellte und durch Gaschromatographie trennte.

ZLATKIS u. Mitarb.[17] bestimmten die Aminosäuren mit der sogenannten Reaktor-Gaschromatographie, bei der der Aminosäureabbau an einer mit Ninhydrin imprägnierten Diatomeenerde-Säule geschieht. Die entstehenden Aldehyde wurden an einem Nickelkatalysator gekrackt und nach Adsorption des Wassers das Methan in einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen. Sie bestimmten damit die Isomeren der Valine und der Leucine mit einer Fehlerbreite von $\pm$ 5%.

Aus den bisher erschienenen Arbeiten ist also ersichtlich, daß die Autoren, mit Ausnahme von ZLATKIS, sich nur mit qualitativen Betrachtungen beschäftigt haben. Die Arbeitsmethodik der Reaktor-Gaschromatographie erlaubt aber auch nur die Bestimmung der Aminosäuren, die mit Ninhydrin für die Gaschromatographie brauchbare Aldehyde liefern.

Ziel unserer Arbeiten soll es sein, die Gaschromatographie für die quantitative Bestimmung aller im Eiweiß vorkommenden Aminosäuren einzusetzen.

Voraussetzung dafür ist zunächst die Kenntnis der Reaktionskinetik bei der Darstellung verdampfbarer Aminosäurederivate. Wir haben deshalb zunächst zwei einfache Umsetzungen der Aminosäuren daraufhin untersucht, und zwar die Veresterung mit Diazomethan und die Um-

setzung mit salpetriger Säure. Für die Herstellung der Aminosäuremethylester kamen die klassischen Methoden mit methanolischer Salzsäure wegen der Gleichgewichtseinstellung dieser Reaktion nicht in Frage. Die Anwendung des Diazomethans erforderte zunächst ein wasserfreies Lösungsmittel, und zwar eignete sich für unsere Zwecke Äther für das Diazomethan und Methanol für die Aminosäuren. Essigsäureanhydrid löst Aminosäuren ebenfalls sehr gut, aber etwa auftretende Nebenreaktionen erfordern noch eine genauere Untersuchung. Nach der nun folgenden Arbeitsvorschrift konnten quantitativ zunächst Valin, Phenylalanin, Methionin und Leucin verestert werden.

Die feingepulverte Aminosäure (ungefähr 20 mg) wurde in 100 ml redestilliertem Methanol bei 40° C gelöst. Nach Abkühlen auf — 5° C wurden 50 ml der eisgekühlten, frisch nach Gattermann-Wieland bereiteten ätherischen Diazomethanlösung in kleinen Anteilen unter starkem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen. Beim Auftreten von Trübungen wurden dann weitere 20 ml Diazomethanlösung unter starkem Rühren zugesetzt.

Es ist auch möglich, Aminosäuren in Methanol zu suspendieren (z.B. Asparaginsäure) und unter starkem Rühren das Diazomethan einwirken zu lassen.

Bei der Umsetzung mit salpetriger Säure konnten wir Leucin, Valin, Phenylalanin, Methionin und Asparaginsäure nach folgender Vorschrift umsetzen:

1 mg Aminosäure wurde in 15 ml 1 n Schwefelsäure gelöst und auf 0° C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurde aus einer Meßbürette eine 60%ige Natriumnitritlösung so lange zugetropft, bis die Reaktionsflüssigkeit ninhydrinnegativ war. (Im Durchschnitt wurden dazu 8—10 ml Nitritlösung gebraucht.)

Die Kontrolle der beiden Reaktionen wurde mit Hilfe der Papierchromatographie durchgeführt. Die Umsetzung war für uns dann beendet, wenn keine freie Aminosäure mehr nachweisbar war. Dieses Ergebnis gestattet nicht gleichzeitig eine Aussage darüber, daß die Hydroxysäure sich auch quantitativ gebildet hat. Diese Untersuchungen werden in ihren Einzelheiten noch fortgesetzt, besonders im Hinblick auf die gaschromatographischen Trennungsmöglichkeiten.

Nachdem Weygand[11–13] über Umsetzungen einzelner Aminosäuren zu ihren N-Trifluoracetyl (TFA)-Derivaten berichtet hatte, sollte nun diese Umsetzung und die anschließende Veresterung an synthetischen Mischungen von essentiellen Aminosäuren untersucht werden.

Darstellung von N-Trifluoracetylaminosäuremethylestern

Zuerst wurde die Umsetzung einzelner Aminosäuren (Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Arginin, Lysin, Histidin) mit Trifluoressigsäureanhydrid durchgeführt, um den genauen Verlauf der Reaktionen sowie deren Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit festzustellen[15]. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden dann synthetische Aminosäuremischungen in qualitativ und quantitativ

unterschiedlicher Zusammensetzung nach folgender Vorschrift zu ihren N-Trifluoracetylmethylestern umgesetzt:

Im allgemeinen benötigt man zum Lösen von 0,1 g Aminosäuren 0,5—1 ml Trifluoressigsäure, zur Umsetzung von einem molaren Anteil Aminosäuren etwa die zweifache Menge an Trifluoressigsäureanhydrid. Die Reaktionszeit für die Gemische beträgt bei Temperaturen zwischen — 10° C und 0° C nicht unter 4 Std. Eine Kontrolle der Umsetzung kann mit Ninhydrin auf Chromatogrammpapier erfolgen. Erhält man keine Ninhydrinreaktion durch nicht umgesetzte Aminosäuren mehr, so werden das Lösungsmittel sowie Reste des Trifluoressigsäureanhydrids im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird danach in Methylacetat aufgenommen und mit ätherischer Diazomethanlösung verestert.

In Tab. 2 ist an einem Beispiel der Ablauf der Trifluoracetylierung demonstriert:

Tabelle 2

Aminosäure	Einwaage mg	Trifluoressigsäure ml	Trifluoressigsäureanhydrid ml	Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit min
Valin	43,0				
Leucin	56,2				
Threonin	132,9				
Methionin	148,8				
Phenylalanin	82,5				
Gesamt:	458,4	5	0,9	— 5	300

Bei der sich anschließenden Veresterung treten gelegentlich Trübungen auf, die durch schlechte Löslichkeitsverhältnisse der Threonin- bzw. Methioninderivate in Äther entstehen. Bei Durchführung der Veresterungen in einem Überschuß von Methylacetat als Lösungsmittel konnten diese Störungen zurückgedrängt werden.

In gleicher Weise lassen sich die basischen Aminosäuren trifluoracetylieren. Hierbei muß man bei der Endpunktbestimmung durch Ninhydrin die trifluoracetylierten Anteile durch ein Fließmittel von den unumgesetzten trennen, da nur die α-ständige Aminogruppe trifluoracetyliert wird, und auch die noch freie, nicht α-ständige Aminogruppe eine Anfärbungsreaktion mit Ninhydrin ergibt. Die Veresterung mit Diazomethan ist aber schwieriger als bei den neutralen, da die Löslichkeit der Trifluoracetylderivate in Äther noch schlechter als die von TFA-Threonin und -Methionin ist.

Die gaschromatographische Trennung

Die dargestellten Derivate waren viscose Flüssigkeiten, die auf ihre Flüchtigkeit untersucht wurden. Dabei zeigte sich, daß unter normalem Druck nur die Derivate von Valin, Leucin und Isoleucin in einem Wasserstoffstrom von 3 l/Std und 150° C flüchtig sind. Die Umsetzungsprodukte von Methionin und Threonin zersetzten sich mit zunehmender Tempera-

tur. Oberhalb von 200° C wurde auch der N-Trifluoracetylphenylalaninester verflüchtigt, während die Verbindungen von Arginin, Lysin und Histidin sich stark veränderten und zurückblieben.

Deshalb wurde zur gaschromatographischen Trennung eine Unterdruckapparatur benutzt, wie sie in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Als Trennsäule diente ein spiralförmig aufgewickeltes Kupferrohr von 1,5 m Länge und 6 mm ⌀, das mit Sterchamol von der Korngröße 0,3—0,4 mm gefüllt und mit 17,5% Apiezon L und 2,5% Na-Capronat imprägniert war. Als Schleppgas wurde Elektrolytwasserstoff verwendet, der bei einer Reinheit von 99,4% den gestellten Anforderun-

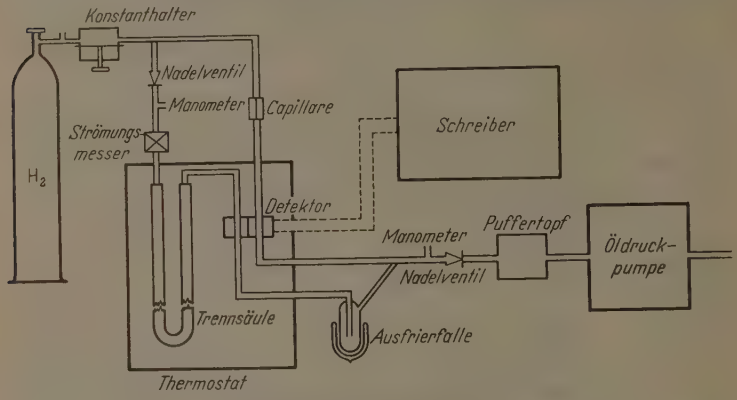


Abb. 1. Unterdruck-Gaschromatograph

gen genügte. Der Detektor war eine Wärmeleitfähigkeitszelle. Durch den großen Strömungswiderstand, den die gefüllte Trennsäule im Unterdruck besitzt, erhielt man am Probendosierungspunkt nur einen Unterdruck von 0,4 Atm. absolut (ata) bei einem Säulenausgangsdruck von 0,05 ata. Dadurch konnten die Derivate der Hexonbasen bisher nicht verdampft und gaschromatographisch getrennt werden.

Für die Derivate der aliphatischen und aromatischen Aminosäuren Valin, Leucin, Isoleucin und Phenylalanin erhielt man annähernd symmetrische Berge, für die beiden Aminosäuren, die noch eine Hydroxyl- bzw. Methylsulfidgruppe im Molekül enthalten, dagegen weniger gute Chromatogrammberge. Bei Threonin wurde eine Schweifbildung durch die β-ständige OH-Gruppe hervorgerufen. Die für das Threoninderivat erhaltene Kurve zeigte eine Schweifbildung und besaß 2 Maxima, für die in Abb. 2 (Chromatogramm Nr. 25) die Andeutung einer Auftrennung zu erkennen ist. Beide Berge stammen vom Threonin selbst, denn es tritt kein Berg im Chromatogramm auf, wenn Threonin nicht in der Analyse enthalten ist. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Isomerieerscheinung zwischen dem an der Amino- und Hydroxylgruppe trifluoracetylierten Threonin. Dabei kann angenommen werden, daß auch bei den veresterten

Produkten eine Umacetylierung stattfindet, ähnlich wie sie WEYGAND[14] für das unveresterte N-Trifluoracetylthreonin beschreibt. Dieser Vorgang besteht in einer Abspaltung des Trifluoracetylrestes vom Aminostickstoff und einer Wanderung an den Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Während bei der einfachen O-Trifluoracetylaminosäure der Zerfall in Aminosäure und Trifluoressigsäure sofort erfolgt, sind bei den veresterten Produkten beide Verbindungen eine Zeitlang nebeneinander beständig. Allerdings

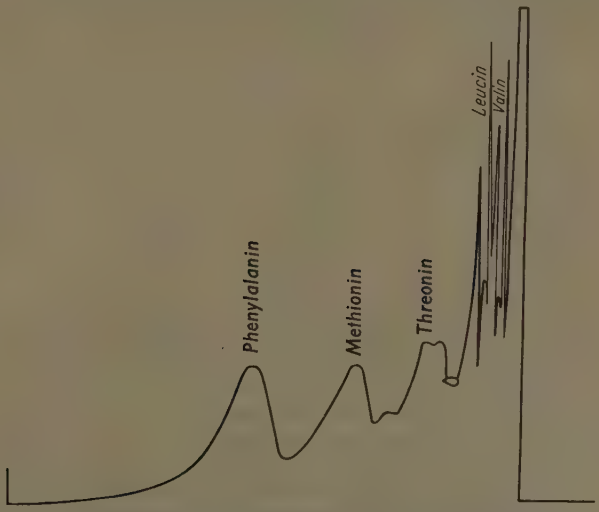


Abb. 2. Gaschromatographische Trennung von Aminosäuren. Analyse Nr. 25. Trennsäule: 6 mm, 1,5 m; Sterchamol (0,3—0,4 mm): Apiezon L + 2,5% Na-Capronat; Temperatur: 167° C; Pi: 0,4 ata; Po: 0,05 ata; Gasmengenstrom: 2,3 lH_2/Std; U: 600 mm/Std; Anzeigeempfindlichkeit: $^1/_8$

erfolgt auch für den β-O-Trifluoracetylthreoninmethylester ein allmählicher Zerfall, der in einer Abnahme der gefundenen Threoninmenge seinen Ausdruck findet. Methioninderivate ergeben stets einen sehr viel kleineren Berg, als die in gleicher Menge vorhandenen anderen Komponenten. Dieser weist außerdem eine besonders starke Schweifbildung auf. Die Anwesenheit dieser Aminosäure in der Analyse ist auch durch das Auftreten weiterer kleiner Nebenberge gekennzeichnet.

Da die verwendete Trennsäule bei einer Unterdruckanalyse nur etwa 300 Trennstufen hatte, konnten die isomeren Leucine nicht voneinander getrennt werden. Eine Verlängerung der Säule hat hier keinen Sinn, da dann der Druckabfall über dieser stark ansteigen und die Trennleistung der Säule nicht verbessert würde.

Alle neutralen essentiellen Aminosäuren ergaben reproduzierbare Chromatogrammberge. Aus diesem Grunde war es möglich, durch relative

Vergleiche der einzelnen Bergflächen mit der Summe der Flächen aller Berge die Analysen auch quantitativ auszuwerten. Von den zur Verfügung stehenden Methoden wurde die der Multiplikation der Berghöhe mit der unkorrigierten Rückhaltezeit zur Auswertung herangezogen. Es handelt sich hierbei um ein Verfahren, das vor den anderen den Vorteil hat, daß beide zur Berechnung benutzten Größen gut meßbar sind. Durch Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den eingewogenen Mengen der einzelnen Aminosäuren zeigten sich für die verschiedenen Komponenten starke Abweichungen von den tatsächlichen Werten, denen durch Einführung von Faktoren Rechnung getragen werden mußte. Diese wurden durch

Tabelle 3

N-Trifluoracetylaminosäure-methylester	Gewicht %	gefundene Menge %	Faktor
Valin	9,4	8,99	1,043
Leucin	12,3	15,9	0,774
Threonin	29,0	25,24	1,151
Methionin	31,3	18,22	1,961
Phenylalanin	18,0	32,1	0,561

Division der Gewichtsprozente durch die gefundenen Flächenprozente jeder Komponente erhalten und lagen für Valin, Leucin, Isoleucin und Phenylalanin unter 1, für die Aminosäuren mit Heteroatomen im Molekül dagegen über 1. So fand man für Threonin Faktoren von der Größenordnung von 1,2 und für Methionin sogar von 2. Da diese Faktoren vorläufig durch relative Vergleiche aufgestellt werden, kann ein Fehler, der für eine Komponente auftritt, die Genauigkeit der ganzen Analyse beeinflussen. Deshalb muß auch für jede Aminosäurekombination eine neue Eichung durchgeführt werden. Es wird aber möglich sein, die Faktoren von der Gemischzusammensetzung unabhängig zu machen, wenn man das Wachstum des Berges in Abhängigkeit von der Menge der in der Volumeneinheit befindlichen Aminosäure für jedes Aminosäurederivat systematisch studiert und den Einfluß einer bestimmten Komponente auf die ganze Analyse damit von vornherein kennenlernt. Zur Anschauung werden zwei Analysen ausgewertet. Am Beispiel der in der Tab. 2 beschriebenen synthetischen Mischung werden in Tab. 3 die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse betrachtet.

Die in Tab. 3 aufgezeigten Ergebnisse sind Mittelwerte mehrerer Analysen. Für dieses Gemisch zeigen die Abb. 2 und 3 zwei Chromatogramme, wobei in Abb. 2 eine deutliche Aufspaltung des Threoninberges in O-Trifluoracetyl- und N-Trifluoracetylthreoninmethylester zu erkennen ist. Die Änderung der gaschromatographisch gefundenen Zusammensetzung des Aminosäuregemisches bei Anwesenheit von Threonin ist aus Tab. 4 ersichtlich.

In Tab. 4 sind die Berge, die zu ein und derselben Komponente gehören, mit arabischen Zahlen als Index versehen.

Die Analyse Nr. 50 in Abb. 4 enthält kein Threonin. Auch hier fällt wieder der große Faktor für Methionin auf. Bei einem relativen Vergleich

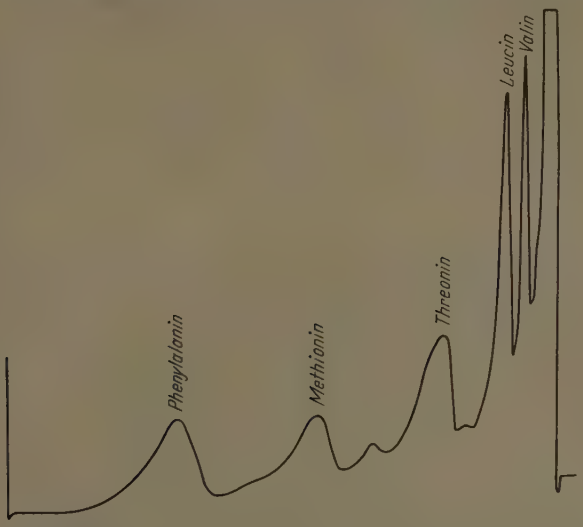


Abb. 3. Gaschromatographische Trennung von Aminosäuren. Analyse Nr. 20. Trennsäule: 6 mm, 1,5 m; Sterchamol (0,3—0,4 mm): Apiezon L + 2,5% Na-Capronat; Temperatur: 159° C; Pi: 0,42 ata; Po: 0,05 ata; Gasmengenstrom: 2,45 lH_2/Std; U: 600 mm/Std; Anzeigeempfindlichkeit: $^1/_4$

Tabelle 4

Analysen Nr.	20	21	22	25	Einwaage
Tage nach der Darstellung	3	4	6	16	
Valin	8,85	9,13	11,0	11,18	9,4
Leucin	15,6	15,05	16,75	19,56	12,3
$Threonin_1$	13,6	12,4	9,4	5,56	29,0
$Threonin_2$	12,8	11,68	9,37	8,05	
$Methionin_1$	2,97	3,51	2,04		
$Methionin_2$	14,7	15,26	16,6	15,7	31,4
Phenylalanin	31,5	32,7	34,9	38,5	18,0

werden dadurch die Faktoren der anderen Komponenten natürlich beeinflußt. Die in Tab. 5 gegebene Übersicht über diese Analyse läßt einen Vergleich der Faktoren von Analyse 20 und 50 zu. Dabei ist zu erkennen, daß sich die Faktoren beim Fehlen von Threonin für die anderen Komponenten dem Wert 1 nähern. Durch vorherige Oxydation des Sulfidschwefels im Methionin werden eindeutigere Ergebnisse bei der Dar-

stellung des N-Trifluoracetylderivates erzielt, danach sollten die Faktoren entbehrlich werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Gaschromatographie zur Trennung von Aminosäuren anzuwenden ist, wenn geeignete Derivate quantitativ oder reproduzierbar dargestellt werden können.

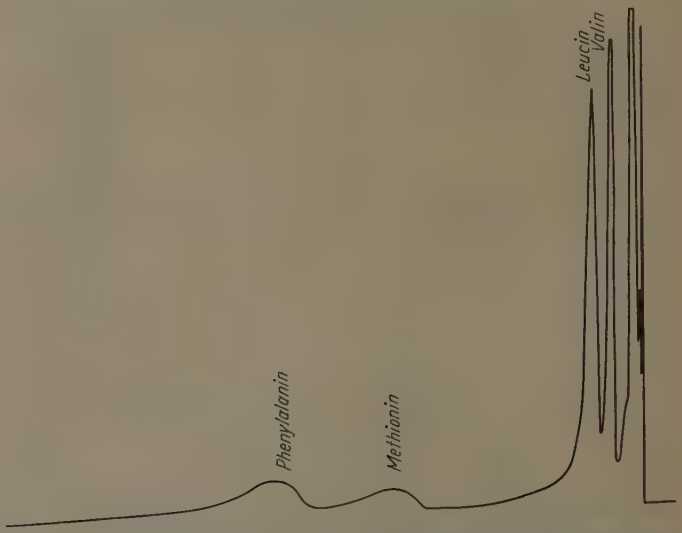


Abb. 4. Gaschromatographische Trennung von Aminosäuren. Analyse Nr. 50. Trennsäule: 6 mm, 1,5 m; Sterchamol (0,3—0,4 mm): Apiezon L + 2,5% Na-Capronat; Temperatur: 162° C; Pi: 0,42 ata; Po: 0,05 ata; Gasmengenstrom: 2,4 l H_2/Std; U: 600 mm/Std; Anzeigeempfindlichkeit: 1/5

Tabelle 5

N-Trifluoracetylamino-säuremethylester	Gewicht %	gefundene Menge %	Faktor
Valin	22,3	23,3	0,948
Leucin	35,0	36,2	0,967
Methionin	21,7	12,6	1,721
Phenylalanin	21,0	27,2	0,773

Zusammenfassung

An einfachen chemischen Reaktionen (Veresterung und Diazotierung) wurden die Bedingungen untersucht, um quantitativ die entsprechenden verdampfbaren Aminosäurederivate darstellen zu können. Weiterhin wurden die essentiellen Aminosäuren einzeln und in Gemischen trifluoracetyliert und mit Diazomethan verestert. Einige dieser Produkte wurden in einem Unterdruck-Gaschromatographen analysiert. Dabei konnten die neutralen essentiellen Aminosäuren durch Multiplikation der Ergeb-

nisse mit entsprechenden Faktoren quantitativ bestimmt werden. Die basischen Aminosäurederivate waren nicht flüchtig genug. Für Valin, Leucin, Isoleucin und Phenylalanin erhielt man symmetrische Berge. Methionin und Threonin zeigten eine starke Schweifbildung. Der Berg des Threoninderivates bestand aus N-Trifluoracetylthreoninester und O-Trifluoracetylthreoninester, die sich gegenseitig überdeckten. Leucin und Isoleucin konnten auf der verwendeten Trennsäule von nur 300 Trennstufen nicht getrennt werden.

Der Gehalt an N-Trifluoracetylthreoninester änderte sich, da dieser wahrscheinlich über die β-O-Trifluoracetylverbindung zerfiel, deshalb war eine Änderung der relativen Zusammensetzung im Laufe der Zeit festzustellen.

Literatur

[1] Bayer, E.: Gaschromatographie 1958, D. H. Desty, ed. p. 333, Butterworth Sci. Publ., London. — [2] Bayer, E., K. H. Reuther u. F. Born: Angew. Chem. **69**, 640 (1957). — [3] Bier, M., u. P. Teitelbaum: Federation Proc. **17**, 191 (1958). — [4] Bier, M., u. P. Teitelbaum: Ann. N. Y. Acad. Sci. **72**, A 13, 641. — [5] Hunter, I. R., K. P. Dimick u. J. W. Corse: Chem. and Ind. **1956**, 294; vgl. diese Z. **157**, 151 (1957). — [6] Hunter, I. R., u. E. F. Patter: Analyt. Chemistry **30**, 293 (1958); vgl. diese Z. **164**, 450 (1958). — [7] Keulemans, A. J. M., u. E. Cremer: Gaschromatographie, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. (1959). — [8] Langheld, K.: Chem. Ber. **42**, 2360 (1909). — [9] Liberti, A.: Gaschromatographie 1958, D. H. Desdy, ed. p. 341, Butterworth Sci. Publ., London. — [10] Matthias, W., u. J. Wagner: Chromatographie, in Büchner: Moderne Methoden in der Klinik, Verlag Thieme, Leipzig (1960). — [11] Weygand, F., u. M. Glöckler: Chem. Ber. **89**, 1543 (1956). — [12] Weygand, F., u. E. Leising: Chem. Ber. **87**, 248 (1954). — [13] Weygand, F., u. R. Reiher: Chem. Ber. **89**, 647 (1956). — [14] Weygand, F., u. R. Rinno: Chem. Ber. **92**, 512 (1959). — [15] Winkler, G.: Diplomarbeit, Naturwissensch. Fakult. d. Univ. Halle-Wittenberg, 1960. — [16] Youngs, C. G.: Analyt. Chemistry **31**, 1019 (1959); vgl. diese Z. **173**, 347 (1960). — [17] Zlatkis, A., J. F. Oró u. A. P. Kimball: Analyt. Chemistry **32**, 162 (1960); vgl. diese Z. **180**, 391 (1961).

Dr. J. Wagner, Inst. f. Tierernährung der Universität, Halle/Saale, Emil-Abderhalden-Str. 25b

Aus dem Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim-Ruhr

Eine Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer zur Analyse organischer Stoffgemische

Von
DIETER HENNEBERG

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1961)

Die Analyse gasförmiger oder flüssiger Stoffgemische wird heute meist in Gaschromatographen (GC) durchgeführt. In der Trennsäule des GC werden die Komponenten eines Gemisches weitgehend voneinander getrennt. Sie verlassen nacheinander, zusammen mit dem Trägergas, die Säule. Die Identifizierung ist nur über die Retentionszeiten möglich. Da hierbei oft Schwierigkeiten auftreten, wird eine Methode beschrieben, wie man in Verbindung mit einem Massenspektrometer (MS) spezifische Aussagen gewinnen kann, die allein oder unter Zuhilfenahme der Retentionszeiten qualitative und in bestimmten Fällen auch interessante quantitative Aussagen ermöglichen.

Das Besondere dieser Methode besteht darin, daß sie kontinuierlich arbeitet* und das MS dabei auf eine bestimmte Masse fest eingestellt wird**. Die kontinuierliche Arbeitsweise wird dadurch erreicht, daß der Ausgang des GC mit dem Einlaßsystem eines MS für kontinuierliche Probenahme verbunden wird. Diese Kombination GC—MS bietet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, von denen hier nur einige charakteristische an Beispielen beschrieben sind.

Eine weitere sehr interessante Anwendung ist der Einsatz dieses Massenspektrometers als spezifischer Detektor im Zusammenhang mit

* Im Gegensatz dazu wird häufig diskontinuierlich gearbeitet, indem man die gewünschten Komponenten in je einer Falle auskondensiert und dann einzeln einem konventionellen MS zur qualitativen Analyse zuführt.

** Will man das MS nicht fest auf eine Masse stellen, sondern das gesamte Massenspektrum aufnehmen, dann muß man das Spektrum sehr schnell schreiben, da der Partialdruck der Komponenten sich zeitlich sehr stark ändert beim Durchgang der gaschromatographischen „Peaks". Dazu ist ein spezielles MS erforderlich[2]. Kürzlich wurden auch Messungen beschrieben[6], wo Dank einiger Kompromisse ähnliches bereits mit einem normalen, leicht modifizierten MS und einem Temperatur-programmierten GC erreicht wird. Bei dieser Methode ist die Auswertung etwas umständlich.

einer Capillarkolonne, was an anderer Stelle bereits angedeutet wurde[4]. Diese Anwendung hat besondere Bedeutung und soll zu einem späteren Zeitpunkt gesondert behandelt werden.

Bevor an Hand typischer Anwendungsbeispiele die Möglichkeiten besprochen werden, die sich bei fester Masseneinstellung des MS ergeben, seien einige allgemeine Bemerkungen über Massenspektren vorangestellt.

Das Massenspektrum eines bestimmten Stoffes (Eichspektrum) besteht aus einer Vielzahl einzelner Massenpeaks. Die Höhen aller dieser Peaks sind proportional dem Druck bzw. dem Partialdruck des Stoffes im Einlaßsystem. Das Verhältnis der Peakhöhen untereinander, das sogenannte „Relativspektrum", ist für konstante Betriebsbedingungen des MS reproduzierbar und charakterisiert einen Stoff im allgemeinen eindeutig. Voraussetzung dafür ist, daß während der Aufnahme des Spektrums der Partialdruck des Stoffes nicht geändert wird. Die Proportionalitätskonstante zwischen Einlaßdruck und der Höhe des der Masse M zuzuordnenden Peaks ist die „Empfindlichkeit" s_M des betreffenden Stoffes für den Peak der Masse M.

Das Relativspektrum dient im allgemeinen zur Identifizierung eines Stoffes, die Empfindlichkeit zur quantitativen Bestimmung des Stoffes in einem Gemisch. Unter Umständen ist es aber auch möglich, allein mit der Empfindlichkeit s_M, ohne Kenntnis des Relativspektrums, eine Identifizierung durchzuführen*. Auf dieser Tatsache beruht die hier beschriebene kombinierte Anwendung von GC und MS, soweit sie qualitative Aussagen betrifft.

1. Identifizierung durch das Peakhöhenverhältnis V

a) Die Arbeitsweise der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer

Abb. 1 zeigt das Schema der Anordnung von GC und MS: Das Trägergas durchströmt nacheinander die Trennsäule, den Detektor des GC (Wärmeleitzelle WLZ), eine Verbindungsleitung und ein Umschaltventil V. Im Inneren des Ventils strömt das Gas an der Öffnung einer Capillare vorbei, durch welche ein kleiner Teil des Gases ins MS abgezweigt wird.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration eines Stoffes im Trägergas, das „Konzentrationsprofil", ist am Anfang der Säule nach der Aufgabe schmal und hoch. Das Profil wandert mit einer für den Stoff charakteristischen Geschwindigkeit durch die Säule und wird dabei flacher und breiter. Nach Verlassen der Säule, d.h. nachdem kein Kontakt mit der stationären Phase mehr ist, wandert das Profil mit der Geschwindigkeit

* Auf diese Möglichkeit wurde bereits 1956 von H. Damen, Mühlheim-Ruhr, hingewiesen.

des Trägergases weiter durch die WLZ, die Verbindungsleitung und am Eingang des MS vorbei ins Freie. Es ist wichtig, daß sich das Profil, im folgenden mit $K(t)$ bezeichnet, hinter der Trennsäule nicht mehr ändert.

Damit $K(t)$ konstant bleibt muß verhindert werden, daß es auf dem Weg von der WZL bis zum MS durch Diffusion „breitläuft". Die Faktoren, die eine solche Diffusion beeinflussen, sind Zeit, Konzentrationsgradient

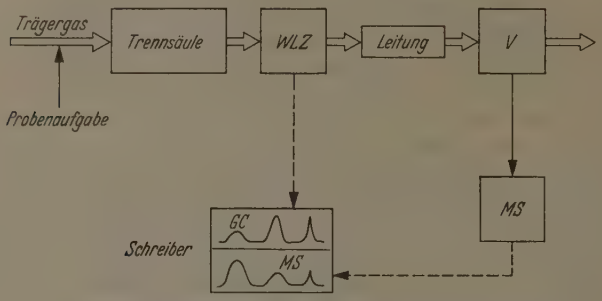


Abb. 1. Schema der Anordnung von Gaschromatograph und Massenspektrometer

des Stoffes im Trägergas und Diffusionsquerschnitt. Diese 3 Faktoren werden klein gehalten durch eine kurze Verbindungsleitung und besonders einen kleinen Querschnitt dieser Leitung. In unserem Fall war die Länge der Leitung zwischen WLZ und Eingang ins MS 60 cm und der Querschnitt 4 mm². Die Zeit für das Durchlaufen der Leitung bei einem Trägergasstrom von 80 cm³/min beträgt dann etwa 2 sec. Bei diesen Bedingungen war eine Peakverbreiterung zwischen WLZ und MS nicht meßbar (vgl. c).

Man erhält also beim Durchgang des Stoffes durch den Detektor des GC das Signal

$$C = c \cdot K(t)$$

wenn c die Empfindlichkeit der WLZ für den betreffenden Stoff ist.

Beim MS ist die Anzeige proportional dem Druck eines Gases vor dem Eingang. Kommt die im MS eingestellte Masse im Spektrum des Trägergases nicht vor, dann ist die Anzeige nur proportional dem Partialdruck des Stoffes im Trägergas, bei konstantem Gesamtdruck (Atmosphärendruck, da das Gas hinter der Abzweigung der Capillaren ins Freie strömt) also proportional der Konzentration des Stoffes. Das Spektrometer liefert demnach das Signal

$$S = S_M \cdot K(t)$$

Hier ist s_M die Empfindlichkeit des betreffenden Stoffes für die eingestellte Masse M.

Da $K(t)$ für beide Signale gleich ist, bleibt das Verhältnis der Signale für einander entsprechende t-Werte über den gesamten Peak konstant. Für die Peakmaxima, die am leichtesten meßbaren einander entsprechenden Werte, erhält man das Peakhöhenverhältnis:

$$V = \frac{c \cdot K(t_{max})}{s_M \cdot K(t_{max})} = \frac{c}{c s_M}.$$

Hier ist vorausgesetzt, daß die Anzeige von GC und MS linear, d.h. c und s konzentrationsunabhängig sind. Diese Voraussetzung ist weder für c[5,7] noch für s* streng erfüllt.

Messungen von V für sehr unterschiedliche Konzentrationen ergaben, daß die Abweichungen für Konzentrationen, wie sie bei praktischen Analysen vorkommen, innerhalb der für die Messung von V geltenden Fehlergrenzen liegen (vgl. c).

Die Größe V ist als Quotient zweier Peakhöhen leicht und schnell bestimmbar. Bei Verwendung von He oder H_2 als Trägergas ist c für die meisten Stoffe in erster Näherung konstant. Wenn s_M für einen Stoff charakterisitisch ist, ist es damit auch V. Die Quotientenbildung eliminiert den Einfluß der Konzentration und der Zeit, was von großem Vorteil für die Eichung der Meßanordnung ist (vgl. c).

b) Beispiele und V-Werte

Abb. 2 gibt das Beispiel einer Messung mit der Kombination GC-MS. Die obere Kurve ist das normale Chromatogramm, die untere ist die Kurve, die gleichzeitig vom MS geschrieben wird. Man erkennt, daß das MS jeden Peak mit einer anderen, charakteristischen Empfindlichkeit mitgeschrieben hat.

Ob V für einen Stoff charakteristisch ist, hängt von der Wahl der eingestellten Masse M ab. Es sind folgende Forderungen zu stellen:

1. M soll im Spektrum des Trägergases nicht vorkommen.
2. M soll in den Spektren aller denkbaren Mischungspartner vorkommen,
3. deren Empfindlichkeit bei dieser Masse darf nicht klein sein, da sonst das MS bei niedriger Konzentration des Stoffes in der Mischung keine meßbare Anzeige mehr liefert.
4. Die Empfindlichkeiten s_M müssen sich für verschiedene Stoffe genügend unterscheiden.

* Auf dem Wege vom Einlaß des MS bis in die Ionenquelle sind Verzweigungen des Gastromes, für die jeweils Pumpgeschwindigkeiten maßgebend sind. Für das Gemisch Stoff-Trägergas ist wegen der extremen Massenunterschiede (Kohlenwasserstoffe-H_2 bzw. He) keine *strenge* Linearität zu erwarten.

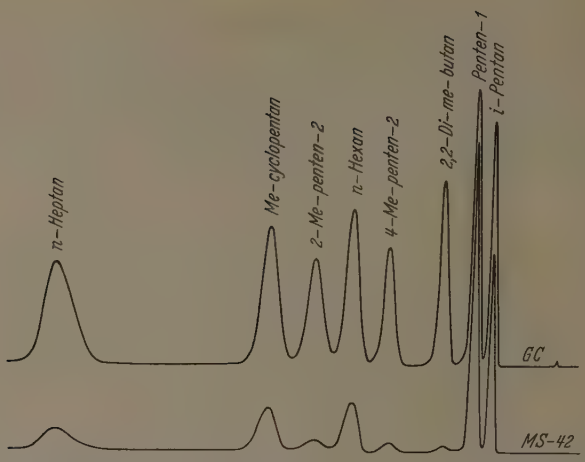


Abb. 2. Beispiel einer Messung mit der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer

Tabelle 1

Stoff	Ret. Z.	V_{42}	V_{42} ber.	Fehler V_{42} ber. %
Penten-1	3′0″	0,262	0,262	= 0
Penten-2	3′50″	0,597	0,547	— 8,5
2 Me-buten-1	3′11″	0,737	0,778	+ 5
2 Me-buten-2	4′0″	0,829	0,791	— 4,5
4 Me-penten-2	5′46″	2,98	2,76	— 8
2 Me-penten-1	7′0″	1,13	1,11	— 2
Hexen-1	7′1″	0,570	0,568	— 0,4
2-Äthyl-buten-1	7′50″	1,21	1,26	+ 4
2-Me-penten-2	8′9″	2,33	2,65	+14
2,3-Dimethyl-buten-2	10′50″	2,77	2,93	+ 6
Hexadien 1,5	7′0″	5,21	—	—
i-Pentan	2′26″	0,362	0,362	± 0
n-Pentan	3′2″	0,372	0,338	— 9
2,2-DiMe-butan	3′59″	8,50	6,83	—20
2,3-DiMe-butan	5′14″	0,204	0,218	+ 7
2-Me-pentan	5′24″	0,362	0,432	+19
3-Me-pentan	6′6″	6,06	5,12	—17
n-Hexan	7′0″	0,842	0,935	+10
Cyclopentan	5′42″	0,173	0,150	—13
Me-cyclopentan	9′47″	0,892	0,892	= 0
Cyclo-hexan	13′6″	0,982	1,05	+ 7
Cyclopenten	5′39″	2,44	2,69	+10
Cyclohexen	17′0″	9,53	10,0	+ 5

Die Forderungen 1 und 2 werden etwa durch Massen wie 26—29 und 39—43 und H_2 oder He als Trägergas erfüllt. Die 3. Forderung schließt hiervon z.B. M 43 aus, die im allgemeinen nur von bestimmten Verbindungen, etwa den Paraffinen, stark belegt wird. Durch die 4. Forderung wird z.B. M 41 ausgeschlossen, bei der sich die Empfindlichkeiten s für sehr viele Stoffe nur ungenügend unterscheiden. Als bester Kompromiß hat sich M 42 erwiesen.

Tab.1 bringt in Spalte 3 die V-Werte für eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen der C-Zahlen 5 und 6 bei Einstellung des MS auf M 42. Man erkennt, daß fast alle V_{42}-Werte sich genügend unterscheiden, um eine Identifizierung über V zu ermöglichen.

Bei den 3 Ausnahmen (n-, i-Pentan, 2-Me-pentan) muß man außerdem noch die Retentionszeit (Spalte 2) zu Hilfe nehmen, die aber in diesem Zusammenhang nicht so exakt zu sein braucht wie bei einer Identifizierung allein aus der Retentionszeit.

Der Spezialfall, daß Retentionszeit und V für einen Stoff identisch sind, dürfte sehr selten sein. Der Fall, daß 2 Stoffe gleiche Retentionszeiten aber verschiedene V-Werte haben, wird im Abschnitt 3 behandelt.

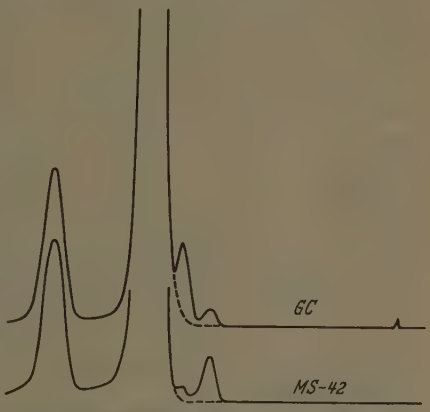


Abb.3. Aufnahme eines Hexangemisches. Substanz (Menge; Fehler): 2-Me-pentan (0,6%; 6%); 3-Me-pentan (2,1%; 10%); n-Hexan (88,3%; 1%); Me-Cyclopentan (9,0%; 2%)

Die Leistungsfähigkeit der Identifizierung soll an einem ungünstig gewählten Beispiel demonstriert werden:

Abb.3 zeigt die Aufnahme eines Hexangemisches*. Für die Komponente 3-Me-pentan, die im Gemisch in kleiner Konzentration vorliegt, mangelhaft getrennt ist und außerdem noch eine kleine Empfindlichkeit s hat, wird V mit einer Genauigkeit von 10% gemessen, was im vorliegenden Fall noch immer zur Identifizierung ausreicht, wie ein Blick in Tab.1 zeigt.

c) Die Genauigkeit und Konstanz von V

Um die Tabellenwerte für V zu erhalten, spritzt man in den GC den betreffenden Stoff oder ein Gemisch, in dem er in großer Menge

* Dazu ist für jede Komponente ihre Konzentration in der Mischung angegeben und außerdem der Fehler der in mehreren Messungen bestimmten V-Werte gegenüber den Vergleichswerten der Tab.1.

vorhanden ist und in dem kein anderer Stoff gleicher Retentionszeit sein darf. Die so gemessenen V-Werte reproduzierten sich bei unseren Messungen auf 1% genau.

Da bei der Quotientenbildung $K(t)$ eliminiert wird, ist V unabhängig von Retentionszeit und Peakform, d.h. von den Parametern Säulenfüllung und -länge und Trägergasstrom*.

Dagegen hat die Temperatur des GC bzw. der WLZ einen Einfluß auf c, ebenso ist s von der zeitlichen Konstanz verschiedener Parameter des MS abhängig. Alle diese Abhängigkeiten sollten aber unabhängig

Tabelle 2. f_{80} *und* f_{50}: *Messungen bei einer Temperatur des GC von 80° C bzw. 50° C*; f_A: *Messungen bei 70° C, die außerdem längere Zeit vor Änderungen am Einlaßteil und Heizfadenwechsel in der Ionenquelle gemacht worden waren*

Stoff	Bezugswert V	f_{80}	f_{50}	f_A
Penten-1	0,262	0,905	0,970	0,363
2-Me-buten-1	0,737	0,912	0,960	—
2,2-Di-me-butan	8,51	0,927	0,965	0,364
2-Me-pentan	0,363	0,919	0,965	0,360
Hexen-1	0,576	0,900	0,980	0,359
n-Hexan	0,842	0,893	0,964	0,357
Cyclo-penten	2,44	0,898	0,968	—
Me-cyclo-pentan	0,892	0,895	0,977	0,350
max. Streuung		$\pm 2\%$	$\pm 1\%$	$\pm 2\%$

vom speziellen Stoff sein, sollten also alle durch einen einzigen Faktor f zu korrigieren sein.

Dies zeigt Tab. 2. Dort ist für 3 Meßreihen unter verschiedenen Bedingungen der Quotient aus den V-Werten der Tab. 1 mit den jeweils gemessenen V-Werten aufgetragen (Spalte 3—5).

Innerhalb einer Meßreihe bleibt f, wie man der Tab. 2 entnimmt, auf $\pm 2\%$ konstant. Bei Wechsel der Betriebsbedingungen (Trennsäule, Temperatur) genügt es also, durch eine einzige Messung eines Stoffes mit bekanntem V den Faktor f zu bestimmen, um dann die gemessenen V-Werte korrigieren und mit den Bezugswerten der Tab. 1 vergleichen zu können. Wegen der beschriebenen Eigenschaften von f ist man auch bei der Gewinnung der Bezugswerte nicht angewiesen auf eine spezielle Wahl der Versuchsparameter. Man bestimmt lediglich den V-Wert des noch nicht tabellierten Stoffes und den V-Wert eines bereits bekannten bei gleichen Bedingungen. Dann kann man den neuen Stoff an die Bedingungen der Bezugswerttabelle anschließen.

* Eine Änderung des Trägergasstromes wirkt sich auf alle Parameter aus, die ein Breitlaufen von $K(t)$ durch Diffusion zur Folge haben (siehe oben). Messungen ergaben, daß man bei Variation des Trägergasstromes um einen Faktor 2 mit Änderungen von V um maximal 1% infolge von Diffusion rechnen muß. Dieser Einfluß ist also praktisch vernachlässigbar.

Die zeitliche Konstanz von f für konstante Betriebsbedingungen von GC und MS ist so gut, daß man mit 1—2 Kontrollen je Tag auskommt. Die Bestimmung von V ist also einschließlich der Korrektur mit f auf $\pm 2\%$ möglich.

d) Die Berechnung von V

Der Bezugswert V für einen Stoff kann innerhalb bestimmter Fehlergrenzen auch berechnet werden. Aus der Beziehung

$$V : V_0 = \frac{c}{cs_0} : \frac{c_0}{s_0}$$

läßt sich V berechnen, wenn V_0, $\frac{c}{c_0}$ und $\frac{s}{s_0}$ bekannt sind (der Index 0 bezeichnet einen bekannten Stoff). Aus dem API-Massenspektrenkatalog[1] kann man $\frac{s}{s_0}$ für sehr viele Verbindungen entnehmen. Dieser Wert wird im allgemeinen nicht sehr genau sein, da jene Spektren meist mit einem anderen MS-Typ aufgenommen sind. Das Verhältnis $\frac{c}{c_0}$ hat angenähert den Wert 1 für H_2 und He als Trägergas. Wie man einer Arbeit über „Response-Faktoren[8]“ entnimmt, ist diese Näherung schon recht gut, wenn man einen Vergleichsstoff gleicher C-Zahl nehmen kann.

In Tab. 1 finden sich in Spalte 4 und 5 die auf diesem Weg berechneten V-Werte und ihre Fehler im Vergleich zu den gemessenen Werten. Man erkennt, daß man bei den berechneten Werten mit einer Genauigkeit von $\pm 15\%$ rechnen kann. Dieser Fehler ist wegen der erwähnten Einschränkungen zu erwarten, andererseits sind diese berechneten Werte nicht so schlecht, daß sie in besonderen Fällen nicht wertvolle Hinweise geben könnten.

2. Zuordnung zu Stoffklassen

Es gibt bestimmte, charakteristische Massenzahlen, bei denen die Empfindlichkeit s_M nur für eine bestimmte Klasse von Verbindungen groß, für alle anderen Stoffe aber sehr klein oder Null ist. Bei Einstellung einer solchen Masse schreibt das MS nur die Peaks des Chromatogramms mit, die von einem Stoff der betreffenden Klasse herrühren. Bei dieser Anwendung braucht man überhaupt keine Eichmessungen. Es genügt die Kenntnis eventueller Ausnahmen, d.h. der Stoffe, bei denen s für die charakteristische Masse klein ist. Solche Ausnahmen sind aus den Spektren des API-Kataloges leicht zu entnehmen.

Eine solche charakteristische Masse ist in gewissen Grenzen etwa M 57 (oder auch M 43) für Paraffine.

Abb. 4 zeigt das gleiche Gemisch wie Abb. 2, nur ist das MS auf Masse 57 eingestellt; es werden nur die Paraffine mitgeschrieben. Für Alkohole und Ester könnte man M 31, für höhere Alkohole und Säuren M 45 verwenden. Besonders gut eignet sich M 91 als charakteristische

Masse. Sie ist bei fast allen Kohlenwasserstoffen mit einem substituierten Benzolring stark belegt.

Abb. 5 zeigt die Messung eines Gemisches, wobei das MS auf M 91 eingestellt ist. Es werden nur die Alkylbenzole mitgeschrieben.

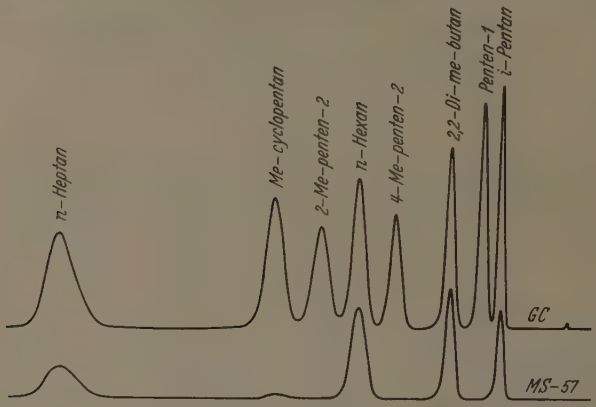


Abb. 4. Aufnahme des gleichen Gemisches wie in Abb. 2, jedoch mit Einstellung des Massenspektrometers auf Masse 57

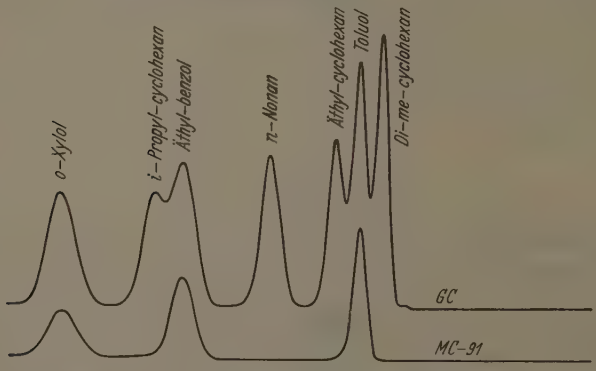


Abb. 5. Messung eines Gemisches mit Einstellung des Massenspektrometers auf Masse 91

Weitere Beispiele und Einzelheiten sollen hier nicht gebracht werden, da man hierzu sehr auf Details von Massenspektren eingehen muß.

3. Quantitative Messungen mit der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer

a) Stoffe gleicher Retentionszeit

Haben 2 Stoffe gleiche Retentionszeit, so kann in *einer* Messung ihr Mengenverhältnis bestimmt werden. Wenn x_1 und x_2 die Mengen der

beiden Stoffe mit gleicher Retentionszeit sind, entsprechend $c_{1,2}$, $s_{1,2}$ und $V_{1,2}$ Empfindlichkeiten und Peakhöhenverhältnisse für die reinen Stoffe, dann bekommt man für ein Gemisch beider Stoffe

$$V_G = \frac{x_1 \cdot c_1 + x_2 \cdot c_2}{x_1 \cdot s_1 + x_2 \cdot s_2} .$$

Die Umformung ergibt:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{V_1 - V_G}{V_G - V_2} \cdot \frac{s_2}{s_1} .$$

Ist einmal durch Eichung mit einer bekannten Mischung s_2/s_1 bestimmt, kann man x_1/x_2 berechnen oder einer für das betreffende Stoffpaar hergestellten graphischen Darstellung entnehmen. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß sich V_1 und V_2 so voneinander unterscheiden, daß V_G, welches immer zwischen diesen beiden Werten liegt, relativ zu diesen noch genau genug bestimmt werden kann.

Tabelle 3

Mischung	V_G (korr.)	% Hexen-1	
		gemessen	eingewogen
I	0,606	88,4	88,1
II	0,712	60,7	60,7
III	0,815	40,5	40,5
IV	1,038	9,6	10,7

Tab. 3 gibt als Beispiel die Messung von einem Gemisch aus Hexen-1 und 2-Me-penten-1, zweier Stoffe, die im GC nur sehr schlecht trennbar sind. Tab. 3 enthält die gefundenen V_G-Werte (mit dem gültigen f korrigiert), den berechneten und den eingewogenen Gehalt an Hexen-1.

b) Messungen der permanenten Gase

Werden in einem GC organische Verbindungen gemessen, so fallen die permanenten Gase wie z.B. O_2, H_2, Ar, CH_4 zusammen in einen einzigen Peak. Hier bietet die Kombination GC-MS die Möglichkeit, diesen ersten Peak eines Chromatogramms zu untersuchen, indem man das MS etwa auf M 32 für Sauerstoff, M 40 für Argon, M 2 für Wasserstoff usw. einstellt.

Durch eine Eichmessung läßt sich der Anteil des betreffenden Gases auch leicht quantitativ bestimmen. Das ist besonders im Fall des Wasserstoffs ein großer Vorteil, da eine Wasserstoffbestimmung neben Kohlenwasserstoffen im GC immer eine zusätzliche Messung erfordert, denn bei Bedingungen, unter denen Kohlenwasserstoffe aufgenommen werden, ist Wasserstoff von anderen permanenten Gasen nicht zu trennen. Für die massenspektrometrische Analyse bestehen prinzipielle Schwierigkeiten bei der Bestimmung von sehr kleinen Mengen Wasserstoff neben vielen Kohlenwasserstoffen, da diese die Masse 2 alle mehr oder weniger belegen. Wasserstoff läßt sich dagegen mit der Kombination GC—MS schnell und leicht bestimmen, auch in Spuren bis herab zu 10 oder 100 ppm, je nach der Empfindlichkeit des Verstärkers im MS.

Experimentelles (technische Einzelheiten)

An den GC werden für die Verwendung in der beschriebenen Kombination keinerlei spezielle Anforderungen gestellt. Es muß lediglich durch Heizung der Verbindungsleitungen von der WLZ zum MS eine Kondensation ausgeschlossen werden.

Das MS muß ein Einlaßsystem für kontinuierliche Probenahme haben. Bei den hier beschriebenen Anwendungen kommt man mit einem Gerät mittleren Auflösungsvermögens (80—100) aus. Von uns wurde ein Massenspektrometer des Typs 21—620 von CEC (Consolidated Electrodynamics Corp., Pasadena, Calif., USA) benutzt.

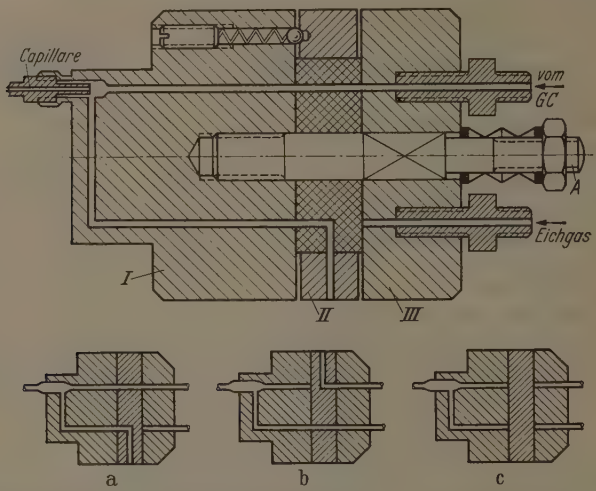


Abb. 6. Umschaltventil, im Schnitt und schematisch in seinen drei Stellungen (Erläuterungen siehe Text)

Modifikationen am Massenspektrometer für die Verwendung in der angegebenen Kombination:

1. Der Ionisierungsstrom wurde auf 50 μA heraufgesetzt und der Gasstrom in die Ionenquelle vergrößert (doppelte Zahl von Löchern im Leak). Außerdem wurde der eingebaute Verstärker ersetzt durch einen empfindlicheren (Applied Physics Corp., Cary Mod. 31, mit kritisch gedämpftem Eingangskreis).

Durch diese Maßnahmen wurde die Empfindlichkeit des MS erheblich vergrößert, was wegen der meist sehr geringen Konzentration der Komponenten im Trägergas notwendig ist.

2. Zur genaueren Einstellung der Beschleunigungsspannung (Einstellung der gewünschten Masse), wurde das eingebaute 10gängige Potentiometer durch ein 40gängiges ersetzt.

3. Der Flansch zum Anschluß des Gasstromes wurde durch ein Umschaltventil ersetzt.

Abb. 6 zeigt das Ventil im Schnitt und schematisch in seinen 3 Stellungen: An Teil I ist die Einlaßcapillare des MS angeschlossen. Dieses Teil ist befestigt am Gehäuse des MS und enthält neben einer Arretierung für die 3 Stellungen der beweglichen mittleren Scheibe noch eine Heizpatrone. Das Teilstück III steht fest

relativ zum Teil I (Vierkant auf der Achse A). Es trägt die Anschlüsse für den GC und für eine Ampulle mit Eichgas. Die mittlere Scheibe, Teil II, ist drehbar. Sie hat einen zwischen die äußeren Teile genau eingepaßten Teflon-Einsatz (Teflon mit Molybdänsulfid, um ohne Schmierung auszukommen) und vermittelt je nach ihrer Stellung die gewünschten Verbindungen bzw Abschlüsse:

a) Arbeitsstellung. Der Gasstrom aus dem GC wird an der Einlaßcapillare des MS vorbei und ins Freie geführt.

b) Eichstellung. Der Ausgang des GC führt ins Freie, so daß der Chromatograph normal arbeiten kann. Gleichzeitig kann am Eingang zum MS eine Ampulle mit einem Eichgas angeschlossen werden, so daß man die Masseneinstellung vornehmen bzw. kontrollieren kann.

c) Ruhestellung. Eingang des MS und Ausgang des GC sind abgeschlossen.

Zusammenfassung

Das Austrittsgas eines Gaschromatographen wird kontinuierlich einem Massenspektrometer zugeführt. Das Massenspektrometer ist fest auf eine Masse eingestellt. Es dient als spezifischer Detektor, mit dem man je nach Wahl der festen Masse Stoffe identifizieren oder zu bestimmten Verbindungsklassen zuordnen kann. Außerdem sind quantitative Aussagen über gaschromatographisch nicht getrennte Gase oder Verbindungen möglich.

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler danke ich für sein großes Interesse und die stete Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. G. Schomburg möchte ich danken für viele anregende Diskussionen.

Literatur

[1] American Petroleum Institute: Research Project 44, National Bureau of Standards, Washington D. C. — [2] Gohlke, R. S.: Analyt. Chemistry **31**, 535 (1959); vgl. diese Z. **173**, 263 (1960). — [3] Vgl. Henneberg, D.: Diss. TH Aachen, 1960. — Henneberg, D.: diese Z. **170**, 365 (1959). — [4] Henneberg, D.: Gas-Chromatography, Editor R. P. W. Scott, Butterworth, London 1960, S. 129, 130. — [5] Hoffmann, E. G.: diese Z. **164**, 182 (1958). — [6] Lindeman, L. P., and J. L. Annis: Analyt. Chemistry **32**, 1742 (1960). — [7] Lindsay, A. L., und L. A. Bromley: Ind. Engng. Chem. **42**, 1508 (1957). — [8] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958).

Dr. D. Henneberg, Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, Kaiser Wilhelm-Platz 1

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Studies with Mercury Micro Electrode

By

R. C. Kapoor and S. K. Tiwari

With 2 Figures in the Text

(Received March 23, 1961)

A number of micro electrodes have been used for polarographic and voltammetric studies[5]. In addition to stationary and rotated electrodes, some other types of mercury electrodes have also been recently tried. One of them is rotated dropping mercury electrode[7,9]. This electrode has nearly 5—10 times greater sensitivity than ordinary mercury electrode, although certain unwanted complications arise when it is used in polarography.

A mercury pool electrode[2] has also been tried for estimating cysteine and cystine amperometrically at low concentrations (10^{-5} M and lower).

Recently convection platinum and mercury electrodes[3,4,6] have been tried. It has been claimed that due to vigorous stirring in the solution medium diffusion effect was completely eliminated and the current was controlled by convection conditions only.

The author has used a mercury micro electrode for certain polarographic studies. A number of sulphydryl and disulphide compounds have been investigated by this electrode, which has resulted in certain interesting results regarding the mechanism of action of these compounds at the mercury drop electrode. The electrode does not give very reproducible currents, but its sensitivity is greater than the conventional dropping electrode. Some of the investigated compounds behave differently at this electrode as compared with dropping mercury electrode.

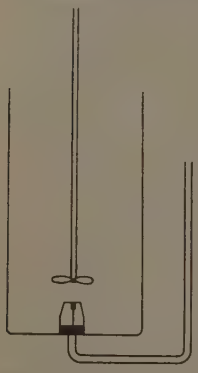


Fig. 1. Cell of mercury micro electrode

Apparatus and Method

The electrode cell is shown in the Fig. 1. The cell has a long beaker like shape with a diameter of about 7.5 cm. At the bottom, it is pierced with a platinum wire in the centre around which a small trough is made. Over the trough, a glass cuvet could be fitted through a ground glass joint. At the top of the cuvet a small hole was made about 2 mm in diameter and about 5—10 mm in height. Another platinum wire was joining the bore through the bottom of the cell. The bore in the cuvet could be filled with mercury, the top surface of which acted as the electrode. When the cuvet was fitted over the trough, it resulted in a leak proof glass joint.

Arrangement was made that the mercury drop could have electrical connection through the platinum wire with outside circuit. The mercury appeared to adhere to the walls of the capillary and did not move even when vigorous stirring was done in the body of the solution. The inner side of the bore of the cuvet was coated with a water repellent silicone film. The top of the cell could be closed with the rubber stopper through which appropriate holes were made for fitting a high speed stirrer, a salt bridge, in and outlet for nitrogen bubbling and inserting any burette or pipette if necessary. A vigorous shaking with a synchronous motor was maintained in all the experiments. All experiments were carried out in air free medium of pure nitrogen.

Polarograms were made with an automatic recording Sargent — Heyrovský Polarograph. Saturated calomel electrode (S.C.E.) was used as reference electrode in all investigations.

Results

Investigations with Thallium

Preliminary experiments were carried out using thallous sulphate as the experimental solution. 0.1 M KCl was used as the supporting electrolyte. A cathodic wave was obtained which gave a fairly good limiting current region. Polarograms have been evaluated in Table 1 and in Fig. 2.

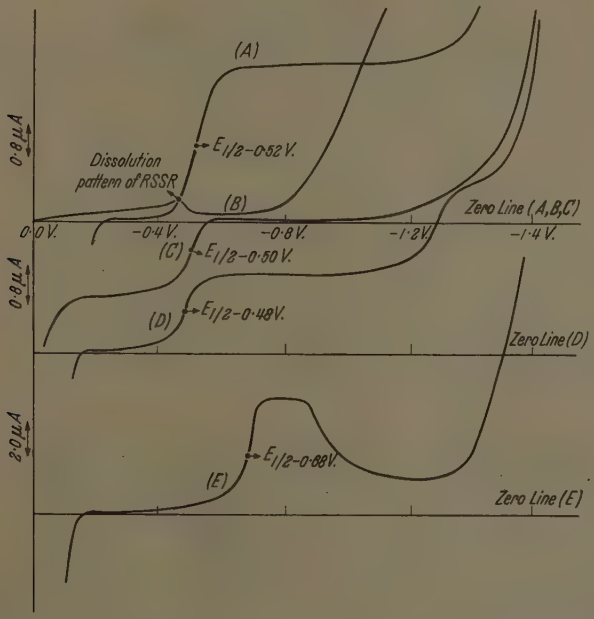


Fig. 2. Polarograms obtained with mercury micro electrode. *(A)* 1.88 × 10^{-4} M Tl^+ in 0.1 M KCl soln. *(B)* 1.11 × 10^{-4} M cystine (RSSR) in 0.1 M $HClO_4$ soln. *(C)* 1.28 × 10^{-4} M cysteine (RSH) in 0.1 M NH_4NO_3 + 0.1 M NH_3 soln. *(D)* 1.33 × 10^{-4} M phenyl mercuric chloride in 0.1 M NaOH soln. *(E)* 4 × 10^{-4} M phenyl mercuric chloride in NaOH soln

Table 1. *Polarograms of Thallous Sulphate (Supporting electrolyte KCl 0.1 M; Na_2SO_3 0.1 M)*

Concentration of thallium C × 10^4	Corrected current (i_l) in μA at —0.8 V	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$	$E^1/_2$ V	Remarks
1.6	3.4	2.1	—0.53	
1.8	3.4	1.9	—0.53	
1.85	4.2	2.3	—0.52	
2.5	6.7	2.1	—0.51	

To see the proportionality of the limiting current and concentration, a thallium titration was carried out in which increasing amounts of thallium were added and the resulting limiting current was measured at —0.8 V. The following results were obtained:

Table 2. *Thallium Titration at —0.8 V (Supporting electrolyte KCl 0.1 M)*

Concentration of thallium C × 10^4	Correct. current (i_l) in μA at —0.8 V	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$
0.92	2.15	2.3
1.85	4.2	2.2
2.77	6.5	2.3
3.7	8.6	2.3
4.62	10.8	2.1
5.54	13.5	2.2

Investigations with Cysteine (RSH)

Polarograms of cysteine were taken in borax buffer p_H 9.2 as well as ammonia buffer. Anodic waves of cysteine were obtained, which became slightly irregular at higher concentrations. Polarograms were evaluated and the following results were obtained as shown in Table 3 and Table 4 (see also Fig. 2).

Table 3
Cysteine Wave (Supporting electrolyte NH_4OH 1.0 M; NH_4NO_3 0.1 M)

Concentration of cysteine C × 10^4	Corrected current (i_l) in μA at —0.4 V	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$	$E^1/_2$ V
0.64	0.936	1.5	—0.53
1.28	1.71	1.34	—0.51
1.28	1.78	1.4	—0.54
2.55	3.6	1.4	—0.53
3.83	5.57	1.5	—0.53

Table 4
Cysteine Wave (Supporting electrolyte borax 0.05 M; KCl 0.1 M)

Concentration of cysteine C × 10^4	Corrected current (i_l) in μA at —0.3 V	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$	$E^1/_2$ V
0.64	0.976	1.5	—0.49
1.28	1.94	1.5	—0.50
3.83	6.26	1.6	—0.50
5.11	9.10	1.7	—0.51

Investigations with Cystine (RSSR)

Polarograms of cystine were made in perchloric acid buffer (0.1 M $HClO_4$) and ammonia buffer (supporting electrolyte NH_4OH 1.0 M; NH_4NO_3 0.1 M). No indication of any cathodic current was obtained. When polarograms were taken automatically in perchloric acid buffer, a small dissolution pattern was obtained in the voltage region of −0.45 V. In ammonia buffer a dissolution pattern was obtained in the region of −0.7 V (Fig. 2).

It has been shown[8] that under certain conditions cystine can react quantitatively with sodium sulphite.

$$RSSR + SO_3^{2-} = RS^- + RSSO_3^-$$

Consequently polarograms of cystine were made in presence of excess of sodium sulphite. As indicated by the above reaction an anodic wave was obtained (presumably due to cysteine). A fairly good limiting current region near about −0.4 V was observed. The polarograms as evaluated are given in Table 5.

Phenyl Mercuric Chloride

Phenyl mercuric chloride has been used as a titrating agent against sulphydryl group by a number of workers. Although mercury in this compound is bivalent, it can only combine with one sulphydryl group since only the

Table 5. *Polarograms of cystine (RSSR) with Na_2SO_3 (supporting electrolyte NH_4OH 1.0 M; NH_4NO_3 0.1 M; Na_2SO_3 0.2 M)*

Concentration of RSSR C × 10^4	Corrected current (i_l) in μA at −0.4 V	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$	$E^1/_2$ V
1.1	1.32	1.2	−0.54
5.0	7.3	1.46	—
5.5	8.95	1.63	—

Table 6. *Polarograms of Phenyl Mercuric Chloride (Supporting electrolyte NaOH 0.1 M)*

Concentration of phenyl mercuric chloride C × 10^4	Corrected current (i_l) at −0.8 V in μA.	$\frac{i_l}{C \times 10^4}$	$E^1/_2$ V
0.533	0.89	1.67	−0.44
1.33	2.33	1.68	−0.48
4.0	6.5	1.62	−0.68
0.533	1.17	2.18	−0.46
1.33	2.89	2.17	−0.51
4.0	7.85	1.96	−0.82

chloride group is replaceable. In this respect it is superior to mercuric chloride, where mercury can combine with one or two sulphydryl groups[1].

Note: The last three observations were taken with a different set up. A comparison of first three and last three observations show that the limiting current cannot be reproduced on changing the electrode. However, by increasing the concentrations in the same experiment, a fair amount of linearity of current with concentration can be expected.

Polarograms of phenyl mercuric chloride in acidic medium (acetate buffer) could not be taken as precipitation occurred on addition of the reagent to the acetate medium.

The behaviour of phenyl mercuric chloride has been studied at the electrode. The polarograms of this compound have been taken in 0.1 M sodium hydroxide medium. At lower concentrations (upto 1.33×10^{-4}) it gave a normal cathodic wave. At higher concentrations (4×10^{-4} M), the current reached the limiting value only for a short voltage range (near about −0.8 V). At more negative potentials, the current dropped down to a low value reaching minimum at about −1.2 V. With increasing concentrations, the phenyl mercuric chloride wave was shifted to more negative potential values (see Fig. 2). The polarograms have been evaluated in Table 6.

Discussion

The observations made with the electrode show that it is 5 to 10 times more sensitive than the conventional electrode. It is assumed that the cathodic wave of thallium as well as the anodic wave of cysteine is due to one electron change. The current obtained with thallium is considerably higher than that obtained with equivalent concentration of cysteine.

The diffusion coefficient of cysteine is lower than the diffusion coefficient of thallous ion. The lighter thallous ion gives higher current than the heavier cysteine molecule indicating that even after vigorous shaking diffusion factor has not been completely ruled out.

Cystine (RSSR) does not give a cathodic wave. In this matter this electrode differs from dropping mercury electrode (D.M.E.). However, when excess of sodium sulphite is added, it reacts with cystine to form cysteine. The cysteine thus formed, gives an anodic wave like the dropping mercury electrode. Thus the presence of cystine can be indirectly tested by the action of sodium sulphite.

Phenyl mercuric chloride gives a cathodic wave at this electrode. Although at higher concentration (4×10^{-4} M), the region of limiting current is limited to a small region (near about −0.8 V), the current increases in a fairly linear manner on increasing the concentration of this reagent. Thus phenyl mercuric chloride can be used as a titrating agent at this electrode. If the titration is carried out at −0.8 V, there should be no difficulty in drawing the excess reagent time in an amperometric titration.

It is interesting to note that at more negative potentials the current falls down if a high concentration (4×10^{-4} M) of phenyl mercuric chloride is used. This may be due to some film formation over mercury surface at negative potentials.

The mercury micro electrode can be profitably used in analysing low concentration of solutions (of the order of 10^{-5} M) both polarographically and amperometrically. It is 5 to 10 times more sensitive than dropping mercury electrode (D.M.E).

Summary

A mercury micro electrode has been used by the author for certain investigations.

The electrode consisted of a mercury drop which was put in a small hole in a glass cuvet. The solution during investigation was thoroughly stirred.

A thallous solution gave cathodic current-voltage curve with an automatic recording polarograph. A cysteine solution gave an anodic wave while no wave was obtained with a cystine solution. The limiting current obtained with thallous ion was larger than that obtained with an equimolar cysteine solution. Thallous ion has a higher diffusion coefficient than cysteine. A higher limiting current with thallous ion indicates that even with vigorous stirring condition the diffusion factors are still operative.

Phenyl mercuric chloride gives normal cathodic limiting current upto 1.33×10^{-4} M concentration. At higher concentration film formation takes place resulting in a sudden drop of current at more negative voltage.

Mercury micro electrode has 5 to 10 times higher sensitivity than conventional dropping mercury electrode (D.M.E.). Its reproducibility is not of a high order. But it can be useful in polarography and amperometry of a number of compounds at low concentrations.

Zusammenfassung

Es werden Untersuchungen mit einer Quecksilber-Mikroelektrode beschrieben. Diese besteht aus einem Quecksilbertropfen, der sich in einer Bohrung einer Glasküvette befindet. Die Lösung wird während der Untersuchung lebhaft gerührt.

Eine Thallium(I)-lösung ergibt mit einem automatisch registrierenden Polarographen eine kathodische Strom-Spannungskurve. Eine anodische Welle wurde mit einer Cysteinlösung erhalten, während eine Cystinlösung überhaupt keine Welle ergab. Der mit einer Thallium(I)-lösung erhaltene Grenzstrom war größer als der einer äquimolaren Cysteinlösung. Thallium(I) hat einen höheren Diffusionskoeffizienten als Cystein. Der höhere Grenzstrom der Tl^{1}-Ionen zeigt also an, daß selbst bei heftigem Rühren die Diffusion noch wirksam ist.

Phenylquecksilberchlorid ergibt bis zu einer Konzentration von $1{,}33 \times 10^{-4}$ m einen normalen, kathodischen Grenzstrom. Bei höheren Konzentrationen tritt Filmbildung an der Quecksilberoberfläche ein, so daß bei stärker negativen Spannungswerten ein plötzlicher Stromabfall auftritt.

Die Quecksilber-Mikroelektrode besitzt eine 5—10fach höhere Empfindlichkeit als die übliche Quecksilbertropfelektrode. Die Reprodu-

zierbarkeit ist jedoch nicht sehr hoch. Dennoch kann diese Elektrode bei der polarographischen oder amperometrischen Bestimmung einigen Verbindungen in niedrigen Konzentrationen nützlich sein.

References

[1] KAPOOR, R. C.: Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **3**, 27 (1960). — [2] KAPOOR, R. C.: Z. analyt. Chem. **166**, 1 (1959). — [3] KOLTHOFF, I. M., and J. JORDAN: J. Amer. chem. Soc. **76**, 3843 (1954). — [4] KOLTHOFF, I. M., J. JORDAN and S. PRAGER: J. Amer. chem. Soc. **76**, 5221 (1954). — [5] KOLTHOFF, I. M., and J. J. LINGANE: Polarography, Intersci. Publ. inc., New York; pp. 402—419. — [6] KOLTHOFF, I. M., W. STRICKS and N. TANAKA: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5221 (1955). — [7] OKINAKA, Y., and I. M. KOLTHOFF: J. Amer. chem. Soc. **79**, 3326 (1957). — [8] STRICKS, W., and I. M. KOLTHOFF: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4569 (1951). — [9] STRICKS, W., and I. M. KOLTHOFF: J. Amer. chem Soc. **78**, 2085 (1956).

Dr. R. C. KAPOOR,
Assistant Professor, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad-2 (India)

Farbwerke Hoechst AG. vormals Meister Lucius & Brüning Frankfurt/Main-Höchst
Werk Gendorf

Die Analyse von Polypropylenglykolen sowie Misch- und Blockpolymerisaten von Äthylen- und Propylenoxid

Von
ARNOLD KOTZSCHMAR

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. März 1961)

Zur Bestimmung des Gehaltes an gebundenem Äthylenoxid (ÄO) in Oxäthylaten verschiedenster Art haben sich die auf der grundlegenden Arbeit von MORGAN fußenden Varianten der Zeiselschen Methoxylbestimmung seit Jahren bestens bewährt[1,2,5,8].

Unseren Versuchen zur Übertragung dieser Methode auf die Analyse von analog aufgebauten Derivaten des Propylenoxids (PO) blieb jedoch der Erfolg versagt. Der quantitative Abbau der PO-Kette verläuft mit deren zunehmender Länge immer schwieriger. Während z. B. Phenyl-beta-oxpropyläther (= Phenol + 1 PO) und Tri-beta-chlorpropylphosphat (= $POCl_3$ + 3 PO) noch den theoretischen PO-Wert liefern, werden bei zunehmender Kettenlänge des angelagerten Propylenoxids auch unter verschärften Reaktionsbedingungen, wie Verlängerung der Reaktions-

zeit, Arbeiten im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur, stets nur etwa 70—80% d. Th. erfaßt.

Es bestand also die unbefriedigende Tatsache, daß die in letzter Zeit immer mehr in den Vordergrund des Interesses rückenden PO-Derivate und die durch Kombination von ÄO und PO erhaltenen Produkte nicht quantitativ analysiert werden konnten.

Hierher gehören insbesondere die UCON-Hydrauliköle der UCC als Vertreter der Mischpolymerisate und die PO-ÄO-Blockpolymerisate, die als Pluronic-Typen der Wyandotte Chem. Corp. bekanntgeworden sind. Nicht einmal der ÄO-Gehalt dieser Kombinationen konnte bestimmt werden, da ja ein großer Teil des PO ebenfalls mit Jodwasserstoffsäure reagiert, wenn auch nicht quantitativ, und somit den ÄO-Wert verfälscht.

Ein grundlegender struktureller Unterschied der PO-Ketten gegenüber der ÄO-Kette ist deren verzweigter Bau. Hierauf beruhen ja teilweise die charakteristischen Eigenschaften der PO-Polymerisate. Insbesondere aus der KW-Chemie sind Methoden zur Bestimmung und auch präparativen Trennung von geradkettigen und verzweigten Verbindungen, wie die Reaktion mit wasserfreiem Antimonpentachlorid nach SCHAARSCHMIDT[4,6,7] bekannt geworden. Eine Ausgestaltung dieser Verfahren zu einer quantitativen Bestimmung von PO war jedoch nicht möglich, wenn auch Antimonpentachlorid bei vorsichtigem und kritischem Gebrauch als wertvolles Reagens für den qualitativen Nachweis des Vorliegens von PO-Gruppen in unbekannten Oxalkylaten herangezogen werden kann. Man muß sich jedoch dabei stets dessen großer Reaktionsfähigkeit mit aromatischen und vor allem sauerstoffhaltigen Verbindungen bewußt sein.

Es mußte also zur Lösung des gestellten Problems ein Reagens gefunden werden, welches einmal auch die gegenüber siedender Jodwasserstoffsäure doch recht resistente PO-Kette quantitativ abbaut und zum anderen für das gebundene ÄO und PO charakteristische und unterschiedliche Spaltstücke liefert, welche unschwer voneinander zu trennen und mit ausreichender Genauigkeit quantitativ zu bestimmen sind. Als hierfür geeignete Methode hat sich die *Oxydation mit Chromschwefelsäurelösung* erwiesen.

Monoäthylen- und Monopropylenglykol liefern hierbei als Spaltstücke CO_2 bzw. CO_2 und Essigsäure — letztere aus der C-Methylgruppierung stammend — und zwar werden für 1 Mol ÄO 2 Mol CO_2 und für 1 Mol PO je 1 Mol CO_2 und Essigsäure erhalten.

Bei der Übertragung der Reaktion auf höhermolekulare Polyalkylenglykole erfolgt in beiden Fällen quantitativer Abbau, wobei in analoger Weise auch für das gebundene ÄO und PO die gleichen Spaltstücke in gleichem Verhältnis entstehen. Das Analysenverfahren läuft also auf die

Trennung und quantitative Bestimmung der bei der Chromsäureoxydation gleichzeitig gebildeten CO_2 und Essigsäure hinaus.

Experimentelles

Apparatur. Zur Durchführung der Oxydationsreaktion haben wir uns mit Vorteil der Apparatur zur *Mikro-C-Methylgruppenbestimmung nach Kuhn-Roth* bedient[3], welche den Erfordernissen der CO_2-Essigsäure-Trennung entsprechend abgeändert und ergänzt wurde. Als wesentlichste Ergänzung schließt sich an den während des Oxydationsprozesses in Rückfluß-Stellung nach oben gerichteten Liebig-Kühler die *Apparatur zur Absorption der gebildeten Kohlensäure*

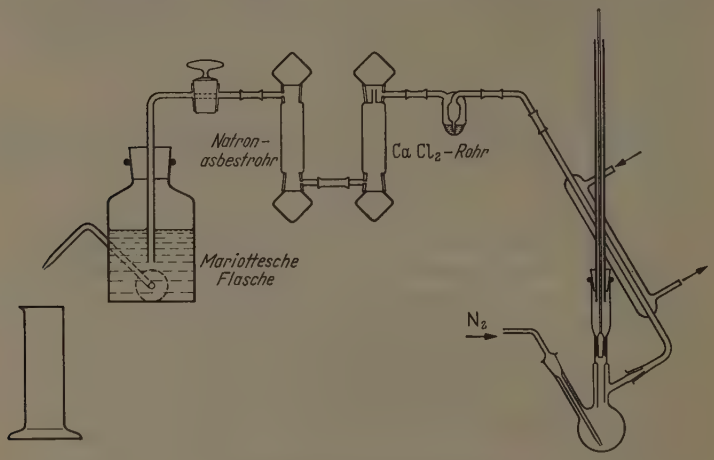


Abb. 1. Schematische Apparatur-Anordnung

an. Diese besteht aus Blasenzähler (Paraffinölfüllung), Chlorcalcium- und Natronasbeströhrchen sowie der Mariotteschen Flasche. Deren Anordnung und Handhabung entspricht der Arbeitsweise der Verbrennungsanalyse und ist somit allgemein geläufig.

Das Oxydationskölbchen selbst gleicht in seiner Gestaltung und den Abmessungen den Angaben von KUHN-ROTH und braucht deshalb nicht näher beschrieben zu werden. Als Abänderung ist auf den Einfülltrichter mit Gummistopfen ein 30 cm langes Glasrohr aufgesetzt, durch welches der durch einen angeschmolzenen Glasstab (35 cm) verlängerte Schliffstopfen eingeführt wird. Bei Ausführung der Analyse wird das verlängerte Trichterrohr mit der Chromschwefelsäurelösung angefüllt und so eine Flüssigkeitssäule geschaffen, deren hydrostatischer Druck ausreichend ist, um beim Einfließenlassen der Oxydationslösung in das Kölbchen trotz des Widerstandes der CO_2-Absorptionsapparatur ein Entweichen des Spülgases zu vermeiden (Stickstoffspülung, durch den seitlichen Schenkel des Kölbchens bis auf dessen Boden) (Gesamtanordnung siehe Abb. 1).

Unser Analysenverfahren wurde zunächst als Halbmikromethode mit Substanzmengen von etwa 30—60 mg entwickelt und wird von angelernten Hilfskräften ausgeführt. Bei Bedarf wäre durch entsprechende Verfeinerung der Kohlen-

säure- (potentiometrische Titration) und der Essigsäure-Bestimmung die Möglichkeit einer Übertragung in den Mikromaßstab jederzeit gegeben.

Ausführung der Analyse. Die Einwaage richtet sich nach dem zu erwartenden PO-Gehalt und soll zur Erreichung einer genügenden Genauigkeit so hoch gewählt werden, daß bei der nachfolgenden Essigsäuretitration insgesamt nicht weniger als etwa 5 ml 0,05 n Kalilauge verbraucht werden (Mikrobürette). Im allgemeinen sind hierfür 30—60 mg ausreichend, im Bedarfsfalle bei extrem niedrigen PO-Gehalten werden die Einwaage und die Menge sämtlicher Reagentien entsprechend erhöht.

Die Apparatur wird mit dem nach oben gerichteten Kühler zusammengebaut, das Natronasbeströhrchen ist vorher nach den bekannten Regeln gewogen worden. Nun wird durch das im seitlichen Schenkel des Kölbchens eingesetzte Gaseinleitungsrohr ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet, wobei den Blasenzähler 2 Blasen in der Sekunde passieren sollen. Die Mariottesche Flasche wird so einreguliert, daß an den verschiedenen Verbindungsstellen Atmosphärendruck herrscht. Alsdann wird in das verlängerte Trichterrohr die Chromsäurelösung eingefüllt, und daraus werden 5 ml in das mit Eis gekühlte Kölbchen abgelassen. Die 5 ml entsprechende Länge der Flüssigkeitssäule wurde vorher ermittelt und durch eine Markierung an dem Glasrohr gekennzeichnet.

Je nach Heftigkeit der Reaktion, die bei niedermolekularen Polyglykolen sehr rasch einsetzt, hält man das Kölbchen einige Zeit unter Eiskühlung und wärmt es dann in der Hand auf, bis durch die lebhafter werdende Reaktion eine spürbare Selbsterwärmung eintritt. Schließlich wird der Inhalt des Kolbens allmählich zum Sieden erhitzt. (Über die optimale Reaktionstemperatur siehe nachstehend.) Das Tempo des Aufheizens ist allein durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Um eine vollkommene Absorption der durch den Spülstickstoff noch verdünnten Kohlensäure in dem Natronasbestrohr zu gewährleisten, soll die angegebene Geschwindigkeit von 2 Blasen je Sekunde im Blasenzähler, insbesondere zu Anfang der Oxydation, nicht zu weit überschritten werden. Erst gegen Ende der Reaktion spült man mit etwa doppelter Stickstoffmenge die Apparatur restlos durch. Einschließlich dieser Spülzeit ist die Oxydation in jedem Falle nach $1^1/_2$stündigem Sieden beendet. Man entfernt nun die Flamme ohne Unterbrechung des Stickstoffstroms, nimmt das Natronasbestrohr ab und stellt es verschlossen neben die Waage, um es dann nach vollkommen gleicher Vorbehandlung wie bei der Leerwägung auszuwiegen.

Zur nachfolgenden Bestimmung der Essigsäure spült man den Rückflußkühler in das Kölbchen aus, wendet und legt ein Erlenmeyer-Kölbchen zur Aufnahme des Destillates vor. Nach genügendem Erkalten des Kölbcheninhalts wird der Einfülltrichter abgenommen, das Abflußrohr in das Kölbchen hinein abgespritzt und der Einfülltrichter ohne Glasrohrverlängerung aufgesetzt. Die sich nun anschließende Reduktion des Kölbcheninhaltes, Wasserzugabe, Destillation und Titration der Essigsäure geschehen analog der bekannten Vorschrift für die C-Methylbestimmung.

Reagentien. Oxydationsgemisch: 20 ml 5 n Chromsäure + 5 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84) werden unter Kühlen gemischt. Natronasbest „Merck" zur Mikroelementaranalyse; Chlorcalcium, grobkörnig und hirsekorngroß; 5%ige Hydrazinhydratlösung; Phosphorsäure (D 1,7); 5 n Natronlauge; 0,05 n Kalilauge.

Berechnung der Analyse. Die Berechnung erfolgt nach den beiden schematischen Reaktionsgleichungen: 1 Mol ÄO (44 g) = 2 Mol CO_2 (88 g) und 1 Mol PO (58 g) = 1 Mol CO_2 (44 g) und 1 Mol Essigsäure (60 g).

Bei gleichzeitigem Vorliegen von ÄO und PO in Mischungen oder Misch- und Blockpolymerisaten ergibt sich:

$$\% \text{ PO} = \frac{29 \cdot (\text{ml verbr. } 0{,}05\text{ n KOH})}{100 \cdot \text{Einwaage}}$$

$$\% \text{ ÄO} = \frac{50 \cdot (\text{Gramm Gesamt-}CO_2) - 0{,}11 \cdot (\text{ml verbr. } 0{,}05\text{ n KOH})}{\text{Einwaage}}.$$

Oxydationstemperatur. Die Oxydationsbedingungen müssen so gewählt werden, daß ÄO- und PO-Polymerisate auch der höchsten Molekulargewichte wohl quantitativ gespalten und bis zu den kleinsten Bruchstücken CO_2 und Essigsäure abgebaut werden, letztere jedoch dabei unangegriffen bleibt. Während Testversuche mit reiner Essigsäure deren völlige Stabilität auch beim Kochen des Oxydationsgemisches (das sind etwa 110° C) ergaben, ließen sie doch eine gewisse Instabilität der während der Oxydation gebildeten Essigsäure gegenüber der Chromsäurelösung bei höherer Temperatur erkennen.

Tabelle 1. *Oxydation von Polypropylen- und Polyäthylenglykolen bei ansteigender Reaktionstemperatur*

a) Poly-Propylenglykole

Temperatur °C	Tripropylenglykol berechnet 90,7% = 3,0 Mol PO PO gefunden		PO-Polyglykol MG 648 berechnet 97,3% = 10,88 Mol PO PO gefunden		PO Polyglykol MG 2000 berechnet 99,2% = 34,2 Mol PO gefunden	
	aus CO_2	aus HAc	aus CO_2	aus HAc	aus CO_2	aus HAc
	% = *Mole*	% = *Mole*	% = *Mole*	% = *Mole*	% = *Mole*	% = *Mole*
40	79,3 = *2,63*	85,2 = *2,82*	83,8 = *9,37*	95,3 = *10,64*		
50	89,3 = *2,96*	87,3 = *2,90*	91,4 = *10,22*	93,7 = *10,48*	90,1 = *31,1*	98,8 = *3*
60	98,0 = *3,24*	87,0 = *2,88*	102,0 = *11,4*	94,0 = *10,5*		
80	101,0 = *3,34*	84,1 = *2,78*	104,0 = *11,62*	94,8 = *10,6*		
110	104,3 = *3,45*	82,7 = *2,74*	109,0 = *12,15*	94,1 = *10,52*	114,0 = *39,0*	100,0 = *3*
gekocht						

b) Poly-Äthylenglykole

Temperatur °C	Polyglykol MG 200 berechnet 91,1% = 4,14 Mol ÄO ÄO gefunden aus CO_2	Polyglykol MG 600 berechnet 97,0% = 13,22 Mol ÄO ÄO gefunden aus CO_2	Polyglykol MG 2000 berechnet 99,2% = 45 Mol Ä ÄO gefunden aus CO_2
	% = *Mole ÄO*	% = *Mole ÄO*	% = *Mole ÄO*
40	41,7 = *1,90*	49,8 = *6,78*	
50	41,8 = *1,90*	50,2 = *6,86*	
60	49,3 = *2,24*	61,4 = *8,38*	
80	63,4 = *2,88*	70,4 = *9,61*	
110	87,7 = *3,98*	94,2 = *12,86*	98,8 = *44,5*
gekocht			

Bemerkung. Tripropylenglykol war ein destilliertes, siedepunktreines Präparat. Bei den anderen PO- und ÄO-Polyglykolen handelt es sich um technische Qualitäten, deren Molekulargewichte aus der OH-Zahl berechnet und demnach mit den Fehlern dieser Bestimmung behaftet sind.

Ergebnisse

40—60° C ist für Polypropylenglykole das bestgeeignete Temperaturintervall. Die gebildete Essigsäure ist bei dieser Temperatur noch völlig stabil und die Differenzen zwischen den aus der CO_2-Auswaage und aus der Essigsäuretitration ermittelten Werten liegen noch innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

Tabelle 2

a) Poly-Äthylenglykole

Typ-Bezeichnung	Mol-Gew. nach OH-Zahl	Einwaage g	Erhaltene CO_2 g	% ÄO		Mole ÄO	
				Ber.	Gefd.	Berechnet	Gefunden
Diglykol dest.	106	0,0577	0,0921	83,0	79,7	*2,00*	*1,92*
Polyglykol 200	202,5	0,0686	0,1188	91,0	86,5	*4,13*	*3,93*
Polyglykol 200	202,5	0,0591	0,1010	91,0	85,5	*4,13*	*3,89*
Polyglykol 200	202,5	0,0430	0,0754	91,0	87,7	*4,13*	*4,00*
Polyglykol 300	300	0,0614	0,1100	94,0	89,7	*6,41*	*6,12*
Polyglykol 300	300	0,0459	0,0821	94,0	89,6	*6,41*	*6,11*
Polyglykol 600	610	0,0638	0,1200	97,0	94,2	*13,22*	*12,82*
Polyglykol 600	610	0,0755	0,1419	97,0	94,0	*13,22*	*12,81*
Polyglykol 2000	2000	0,0610	0,1185	99,2	97,2	*45,00*	*44,20*
Polyglykol 2000	2000	0,0671	0,1328	99,2	98,8	*45,00*	*44,90*
Polyglykol 4000	4030	0,0626	0,1226	99,6	98,0	*90,5*	*89,2*
Polyglykol 4000	4370	0,0600	0,1180	99,7	98,3	*99,1*	*97,7*
Polyglykol 4000	4370	0,0626	0,1241	99,7	99,0	*99,1*	*98,4*
Polyglykol 6000	6510	0,0609	0,1192	99,8	97,8	*147,6*	*144,9*
Polyglykol 6000	6510	0,0621	0,1216	99,8	97,8	*147,6*	*144,9*
Polyglykol 20000	23950	0,0630	0,1187	99,9	94,0	*544*	*512*
Polyglykol 20000	23950	0,0600	0,1142	99,9	95,2	*544*	*518*
Polyglykol 20000	23950	0,0607	0,1161	99,9	95,8	*544*	*520*

b) Poly-Propylenglykole

Bezeichnung und Molgewicht	Berechnet PO		Einwaage	Erhalten CO_2	Gefunden aus CO_2		Erhalten HAc	Gefunden aus HAc	
	%	Mol	g	g	% PO	Mol PO	g	% PO	Mol PO
Diprop. Glyk. 134	86,5	*2,0*	0,0492	0,0349	93,5	2,16	0,0425	83,7	*1,92*
Triprop. Glyk. 192	90,7	*3,0*	0,0479	0,0379	104,3	3,45	0,0410	82,7	*2,74*
PO-Pgl. 250	92,2	*3,74*	0,0501	0,0371	97,5	4,2	0,0464	89,6	*3,97*
234,5	92,2	*3,74*	0,0565	0,0412	96,1	4,1	0,0521	89,2	*3,85*
PO-Pgl. 648 648	97,3	*10,88*	0,0409	0,0338	109,0	12,15	0,0401	94,8	*10,60*
PO-Pgl. 1200 1185	98,6	*20,4*	0,0570	0,0413	95,6	19,6	0,0570	97,0	*19,8*
PO-Pgl. 1835 1835	99,1	*31,4*	0,0298	0,0232	104,5	32,4	0,0298	96,7	*30,6*
PO-Pgl. 2000 2000	99,2	*34,2*	0,0660	0,0487	97,4	33,3	0,0636	93,3	*32,0*

Mit ansteigender Temperatur wird eine teilweise Zersetzung der Essigsäure beobachtet. Aus 1 Mol Essigsäure entstehen so 2 Mole CO_2. In Übereinstimmung damit beträgt dann das Zuviel an CO_2 auch etwa das Doppelte des Defizits des Essigsäure-PO-Wertes gegenüber der Theorie.

Wesentlich stabiler als die Polypropylenglykole verhalten sich die Polyäthylenglykole gegenüber dem Angriff der Chromsäure. Zu deren quantitativen Spaltung und Oxydation zu 2 Molen CO_2 muß das Oxydationsgemisch bis zum Sieden erhitzt werden (ca. 110° C). Um das Analysenverfahren nicht unnötig zu komplizieren, wurde daher unter bewußter Inkaufnahme einer etwaigen geringen Essigsäurezersetzung *im folgenden stets bei Siedehitze gearbeitet*, wobei zur Berechnung des PO-Gehaltes der Probe dem Wert der Essigsäuretitration gegenüber der erhaltenen CO_2-Menge der Vorzug gegeben wurde.

Bei gleichzeitigem Vorliegen von ÄO- und PO-Gruppen in Mischungen oder Kombinations- und Blockpolymerisaten wird für den aus der Essigsäuremenge ermittelten PO-Gehalt die äquivalente Menge CO_2 errechnet (1 Mol CO_2/1 Mol PO), dieser Wert von der Gesamt-CO_2 in Abzug gebracht und somit die allein dem ÄO zukommende Menge CO_2 (2 Mol CO_2/1 Mol ÄO) erhalten (vgl. obige Berechnungsformel).

Im folgenden wird an einer Reihe von Polyäthylen- und Polypropylenglykolen steigenden Molekulargewichts und an verschieden zusammengesetzten Mischungen der beiden die Brauchbarkeit des Verfahrens gezeigt.

Tabelle 3. *Poly-Äthylen- und Poly-Propylenglykole in verschiedenem Mischungsverhältnis*

Mischung aus	Einwaage g	ÄO:PO	Erhalten		ÄO		PO	
			g CO_2	g HAc	ber. % Mol	gefd. % Mol	ber. % Mol	gefd. % Mol
ÄO-Pgl. 200	0,0533	1:1	0,1258	0,0490	46,0	42,7	44,7	45,1
PO-Pgl. 192	0,0518				*2,06*	*1,91*	*1,52*	*1,53*
	0,0106	1:4	0,0509	0,0388	18,0	21,1	72,8	70,8
	0,0425				*0,80*	*0,93*	*2,44*	*2,37*
	0,0833	4:1	0,1517	0,0194	73,0	66,5	17,6	18,1
	0,0201				*3,32*	*3,02*	*6,1*	*6,2*
ÄO-Pgl. 600	0,0507	1:1	0,1332	0,0495	49,7	49,0	47,0	48,5
PO-Pgl. 648	0,0482				*7,04*	*6,94*	*5,05*	*5,21*
	0,0114	1:4	0,0605	0,0468	19,3	22,8	77,8	79,7
	0,0455				*2,80*	*3,31*	*8,56*	*8,78*
	0,0847	4:1	0,1800	0,0207	78,6	79,1	18,6	19,1
	0,0199				*10,90*	*10,96*	*2,05*	*2,00*
ÄO-Pgl. 2000	0,0500	1:1	0,1401	0,0498	49,6	51,8	49,6	48,2
PO-Pgl. 2000	0,0500				*22,55*	*23,5*	*17,1*	*16,6*
	0,0107	1:4	0,0603	0,0429	20,0	27,1	79,2	78,3
	0,0423				*9,1*	*12,3*	*27,3*	*27,0*
	0,0832	4:1	0,1761	0,0213	80,1	77,7	19,1	20,2
	0,0198				*36,4*	*35,4*	*6,6*	*6,95*

In gleicher Weise wurden auch einige *Handelsprodukte* untersucht (Tab. 4 und 5).

Tabelle 4. *ÄO-PO-Blockpolymerisate: „Pluronic"-Typen der Wyandotte Chemicals Corporation*

Typ-Bezeichnung	Einwaage	Erhalten		% ÄO		% PO	
	g	g CO_2	g HAc	ber.*	gefd.	ber.*	gefd.
Pluronic L 44	0,0489	0,0620	0,0280	*40*	*42,4*	*60*	*55,5*
Pluronic P 75	0,0902	0,1283	0,0458	*50*	*52,4*	*50*	*49,1*
Pluronic F 68	0,0569	0,0995	0,0119	*80*	*79,6*	*20*	*20,25*

* Die Angaben über die Zusammensetzung stammen aus dem Prospekt der Wyandotte Chem. Corp. Es handelt sich dabei um Produkte großtechnischer Herstellung.

Tabelle 5. *ÄO-PO-Mischpolymerisate: „UCON"-Typen der Carbide and Carbon Chemicals Corporation*

Typ-Bezeichnung	Einwaage	Erhalten		% ÄO		% PO	
	g	g CO_2	h g HAc	ber*.	gefd.	ber*.	gefd.
50 HB/280/XY/23 D	0,0525	0,0692	0,0267	50	47,3	50	49,1
50 HB/660/XY/25 A	0,0491	0,0680	0,0224	50	52,5	50	44,0
75 H/1400/XY/25 A	0,0511	0,0843	0,0124	75	73,4	25	23,5

* Die Angaben der Zusammensetzung sind diversen Prospekten der Herstellerfirma entnommen. Unbekannt sind die in den UCON's enthaltenen Additives, welche die Analysenwerte etwas beeinflussen werden.

Die Beleganalysen zeigen, daß das geschilderte Analysenverfahren gestattet, sowohl den Äthylenoxid- als auch Propylenoxid-Gehalt in daraus aufgebauten Polyalkylenglykolen sowie deren Misch- und Blockpolymerisaten mit etwa gleicher Genauigkeit zu bestimmen, wie dies bislang nur für ÄO-Verbindungen mit Hilfe der variierten Ätherspaltung nach Zeisel möglich war.

Für die erreichten Fehlergrenzen gilt etwa folgendes Schema:

1—10 Mole Alkylenoxid $\pm$ 0,3 Mol
10—20 Mole Alkylenoxid $\pm$ 0,5 Mol
über 20 Mole Alkylenoxid $\pm$ 1,0 Mol

wobei für noch höhere Molzahlen mit in sinngemäßer Weise ansteigenden Fehlergrenzen gerechnet werden muß.

Zusammenfassung

Es wird ein neues Analysenverfahren beschrieben, welches die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Äthylenoxid und Propylenoxid in Polyalkylenglykolen gestattet.

Die Methode beruht auf der Oxydation der zu untersuchenden Substanz mit Chromschwefelsäure und stellt eine Weiterentwicklung der C-Methylgruppenbestimmung nach Kuhn-Roth dar.

Der Chromschwefelsäureabbau liefert als alleinige Spaltstücke Kohlensäure und Essigsäure und zwar entstehen aus 1 Mol Äthylenoxid 2 Mole Kohlensäure, während aus 1 Mol Propylenoxid je 1 Mol Kohlensäure und 1 Mol Essigsäure erhalten werden.

Bei gleichzeitigem Vorliegen von Äthylenoxid- und Propylenoxidgruppen in Mischungen oder Kombinations- und Blockpolymerisaten wird für den aus der Essigsäuremenge ermittelten Gehalt an Propylenoxid die äquivalente Menge Kohlensäure errechnet, dieser Wert von der Gesamt-Kohlensäure in Abzug gebracht und somit die allein dem Äthylenoxid zukommende Menge Kohlensäure erhalten.

Polyäthylenglykole und Polypropylenglykole sowie Mischungen der beiden als auch Muster von Handelsprodukten des Typs „UCON" und „Pluronic" wurden mit bestem Erfolg analysiert.

Summary

A new method is described for quantitative determination of the proportions of ethyleneoxide and propyleneoxide in polyalkyleneglycols.

The method is based on oxydation of the material to be analysed with a mixture of chromic and sulfuric acids and is consequently a variation of the well-known C-methyl group determination of Kuhn-Roth.

Hereby the polyalkyleneglycol chains are splitted and as decomposition products were received only carbon dioxide and acetic acid. Each mole of ethyleneoxide is yielding two moles of carbon dioxide, each mole of propyleneoxide one mole of carbon dioxide and one mole of acetic acid.

When ethyleneoxide and propyleneoxide groups are present simultaneously, the carbon dioxide equivalent of the acetic acid — derived from propyleneoxide — is substracted from total carbon dioxide and thus the carbon dioxide value corresponding only to ethyleneoxide is obtained.

Polyethylene- and polypropyleneglycols and mixtures thereof as well as samples of commercial products of the type „UCON" and „Pluronic" were analysed with best results.

Literatur

[1] Kainz, G.: Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 254; vgl. diese Z. **179**, 133 (1961). — [2] Kotzschmar, A.: werksintern veröffentlichte Arbeiten (1954). — [3] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). — Vgl. auch Pregl-Roth: Quantitative organische Mikroanalyse, Springer Wien. — [4] Leithe, W.: Analyt. Chemistry **23**, 493 (1951); vgl. diese Z. **135**, 149 (1952). — [5] Morgan, P. W.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 500 (1946). — [6] Schaarschmidt, A., u. M. Marder: Angew. Chem. **46**, 151 (1933). — [7] Schlenk, W. jr.: Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949). — [8] Siggia, S., A. C. Starke jr., J. J. Garis jr. u. C. R. Stahl, Analyt. Chemistry **30**, 115 (1958); vgl. diese Z. **163**, 445 (1958).

Dr. A. Kotzschmar, Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, Gendorf (Obb.)

Aus dem Regionalen Laboratorium für Hygiene des Verkehrsministeriums Timişoara (Rumänien)

Rasche titrimetrische Bestimmung von Sulfation im Wasser ohne vorherige Entfernung störender Kationen

Von
D. Ceauşescu

(Eingegangen am 4. April 1961)

Fritz u. Freeland[2] sowie Geyer[3] haben unabhängig voneinander eine Sulfatbestimmungsmethode durch Titration mit Bariumsalz unter Verwendung von Natriumalizarinsulfonat als Adsorptionsindicator beschrieben. Le Peintre u. Richard[5] sowie Zavarov[7], ebenfalls unabhängig voneinander, empfehlen die Beigabe einer Suspension von $BaSO_4$ als Adsorptionsstütze, wodurch die Empfindlichkeit der Methode erhöht wird. Besonders die Verwendung des nach Le Peintre u. Richard hergestellten Bariumsulfats verbessert die Methode wesentlich. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 5 mg SO_4^{2-}/l Wasser mit einer Genauigkeit von 10%[5].

Die Sulfatbestimmung wird durch Kationen gestört, die mit Natriumalizarinsulfonat farbige Verbindungen ergeben (Cu^{2+}, Zr^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+} usw.). Auch Calcium stört, da es in dem wäßrig-alkoholischen Medium, in dem die Bestimmung ausgeführt wird, teilweise als schwerlösliches Calciumsulfat fällt. Zur Entfernung der störenden Ionen hat man die Vorbehandlung der Probe mit einem Kationenaustauscher empfohlen. Da diese Vorbehandlung mehr als $^3/_4$ der Zeit einer Analyse beansprucht, besteht ein besonderes Interesse an der Möglichkeit der Durchführung der Sulfatbestimmung ohne vorherige Entfernung der störenden Ionen. Nach unseren Versuchen gelingt dies durch Anwendung von Natriumfluorid und Triäthanolamin als Maskierungsmittel. Natriumfluorid maskiert Aluminium und Eisen gut, seine Benützung ist aber begrenzt durch die Abscheidung von schwerlöslichem BaF_2 während der Titration und die dadurch bedingten zu hohen Sulfatwerte. Triäthanolamin, das von Přibil[6] als Maskierungsmittel in alkalischem Medium für Eisen, Aluminium, Mangan und Kupfer vorgeschlagen worden ist, erweist sich nach unseren Versuchen auch in saurem Medium als sehr wirksam. Die Zugabe von 5 mg NaF, 0,5 ml 5%iger Triäthanolaminlösung und 0,2 ml 5%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung (als Reduktionsmittel),

erlaubt die zuverlässige Maskierung von 20 mg Fe/l, 1 mg Al/l und auch 2 mg Mn/l (vgl. Tab. 1 und 2).

Tabelle 1

Vorgelegt Na_2SO_4 mg SO_4^{2-}/l	Zugegeben					Gefunden mg SO_4^{2-}/l
	$CaCl_2$ mg Ca/l	NaCl mg Cl/l	$FeCl_3$ mg Fe/l	$AlCl_3$ mg Al/l	$MnCl_2$ mg Nn/l	
19,6	—	—	—	—	—	20,1
58,7	—	—	—	—	—	57,7
78,4	—	500	—	—	—	80
392	—	—	—	—	—	403
98	—	1500	—	—	—	103
196	—	1500	—	—	—	198
98	400	—	—	—	—	98
196	400	—	—	—	—	190
98	—	—	10	—	—	100
98	—	—	20	—	—	98
98	—	—	—	0,5	—	98
98	—	—	—	1	—	103
98	—	—	10	0,5	—	98
98	—	—	—	—	2	98
98	—	—	10	0,5	2	98
98	400	—	10	0,5	—	98
98	—	—	15	1	—	98
98	400	1000	15	1	—	98
98	—	—	20	1	—	98

Um die Fällung von Calciumsulfat zu vermeiden, titrieren wir in einer Lösung, die 22% Äthanol und 5,5% Essigsäure enthält, während andere Verfasser[2,3,5,7] 45—75%ige alkoholische Lösungen verwenden. Die Anregung, den Alkohol teilweise durch Essigsäure zu ersetzen, erhielten wir dadurch, daß Essigsäure bei der Bestimmung der Halogene in Gegenwart von Adsorptionsindicatoren eine bedeutende Verbesserung des Farbumschlages bewirkt[4]. Kleine Mengen Essigsäure zum Ansäuern, aber nicht zur Verbesserung des Indicatorumschlages, wurden schon früher benutzt[3,7].

Tabelle 2

Probe Nr.	Gefunden mg/l		
	Nach der Methode von	Nach der vorgeschlagenen Methode	
	LE PEINTRE u. RICHARD	in 50 ml Probe	in 10 ml Probe
1	76,5	72,5	—
2	97	92	—
3	50	51	51,5
4	107	105	105,5
5	87,5	84	—
6	181	189	187

Unter den aufgezeigten Bedingungen wird die Sulfatbestimmung auch durch die Gegenwart von 400 mg Ca^{2+}/l nicht beeinträchtigt (vgl. Tab. 1). In 45%igem alkoholischem Medium ergeben sich dagegen

schon in Anwesenheit von 200 mg Ca^{2+}/l um 6—8% zu niedrige Sulfatwerte.

Als Adsorptionsstütze verwenden wir doppelt so viel $BaSO_4$-Suspension als Le Peintre u. Richard vorgeschlagen haben.

Die Gegenwart von Salzen in großer Konzentration (1000—1500 mg Cl^-/l) verursacht eine gewisse Verschlechterung des Farbumschlages am Titrationsende. Der Umschlag bleibt aber immer noch gut sichtbar und am Ergebnis der Bestimmung ändert sich nichts. Das bedeutet, daß unter den gegebenen Bedingungen keine sekundären, unerwünschten Phänomene (Mitfällung oder Adsorption) auftreten.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse einiger Analysen von natürlichen Wässern. Man erkennt, daß schon in 10 ml Probe durchaus befriedigende Sulfatwerte erhalten werden.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. 0,5%ige NaF-Lösung, 5%ige Triäthanolaminlösung, 5%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung, 0,1%ige Natriumalizarinsulfonatlösung, 0,1 n Salzsäure, 0,02 n und 0,05 n BaCl-Lösung, 0,05 n Schwefelsäure (zur Einstellung der $BaCl_2$-Lösung), $BaSO_4$-Suspension, hergestellt nach Le Peintre u. Richard[1,5].

Analysengang. Man versetzt 50 ml des zu analysierenden Wassers mit 1 ml 0,5%iger NaF-Lösung und 0,5 ml 5%iger Triäthanolaminlösung, schüttelt 15 bis 20 sec, fügt dann 0,2 ml 5%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung zu und schüttelt wieder 15—20 sec. Nach Zugabe von 0,6 ml 0,1%iger Natriumalizarinsulfonatlösung neutralisiert man zunächst mit 1 n Salzsäure schließlich mit 0,1 n Salzsäure bis zum Umschlag nach Gelb. Man gibt nun 4 ml Eisessig, 4 ml $BaSO_4$-Suspension und 15 ml Alkohol zu und titriert mit 0,05 n $BaCl_2$-Lösung bis zum Umschlag von Gelb nach schwach Rosa.

Die Indicatorkorrektur stellt man mit 50 ml dest. Wasser fest, dem man alle Reagentien zusetzt. Der Faktor der $BaCl_2$-Lösung wird unter den Bedingungen der Analyse mit 4,00 ml 0,05 n Schwefelsäure ermittelt, die man zunächst mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert.

Will man die Sulfatbestimmung in nur 10 ml des zu analysierenden Wassers durchführen, verwendet man 5 mal kleinere Mengen der einzelnen Reagentien, nur von Natriumalizarinsulfonatlösung gibt man mehr als oben zu, nämlich 0,15 ml. Die Titration wird mit 0,02 n $BaCl_2$-Lösung ausgeführt.

Literatur

[1] Ceauşescu, D.: diese Z. **165**, 424 (1959). — [2] Fritz, J. S., u. M. O. Freeland: Analyt. Chemistry **26**, 1953 (1954). — [3] Geyer, R.: diese Z. **146**, 174 (1955). — [4] Kolthoff, I. M., u. L. H. van Berk: diese Z. **70**, 369 (1927). — [5] Le Peintre, M., u. J. Richard: Chim. analytique **39**, 331 (1957); vgl. diese Z. **163**, 144 (1958). — [6] Přibil, R.: Chem. Listy **47**, 1333 (1953); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [7] Zavarov, G. V.: Zavodskaja Laborat. **23**, 541 (1957); vgl. diese Z. **160**, 46 (1958).

D. Ceauşescu, Kandidat der Chemischen Wissenschaften
Timişoara, Straße 30 Decembrie Nr. 8
(Rumänien)

Chemistry Department, St. Paul's C. M. College, and Chemistry Department, City College, Calcutta, 9, India

Separation of Titanium and Uranium from other Elements by Tannin

By

J. Das and S. Banerjee

(Received April 10, 1961)

Tannin has been used extensively as a precipitant for various metals. Schoeller et al.[6] used it for the gravimetric determination of titanium and Das-Gupta[2] used it for the determination of hexavalent uranium. Přibil and his co-workers[4,5], separated titanium and hexavalent uranium from other elements by precipitation with ammonium hydroxide in the presence of EDTA (Disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid). Das, Venkateswarlu and Athavale[1] separated titanium, niobium and tantalum from other elements by precipitating them with tannin in presence of oxalate and EDTA at p_H 4.5.

The present investigation shows that both titanium and hexavalent uranium can be precipitated with tannin in presence of EDTA and thus can be separated from most of other elements including thorium, zirconium and vanadium. The character of the precipitate can be improved by carrying out the precipitation by homogeneous neutralisation and coprecipitation can be greatly eliminated.

Holness and Mattock[3] critically studied the cause of high results obtained with tannin and traced it to the presence of small quantities of heavy metal impurities present in tannin. They recommended a pretreatment of tannin solution with ammonium hydroxide to precipitate the heavy metal impurities and to use the filtrate for precipitation. Their results have been confirmed and their recommendations have been followed in this work. However, tannin gives good results even without pretreatment when used in presence of EDTA because EDTA masks heavy metal impurities.

In presence of EDTA, titanium is precipitated completely above p_H 4.0 and hexavalent uranium is precipitated completely above p_H 6.0. The tannin precipitates were ignited to oxide for weighing. In case of uranium, the oxide obtained on ignition of tannin precipitate was dissolved by a few drops of concentrated nitric acid, evaporated to dryness, reignited to U_3O_8 and weighed.

Experimental

Reagents and Chemicals. *Titanium Sulphate Solution.* Prepared by fuming potassium titanium oxalate with concentrated sulphuric acid and ammonium sulphate and diluting to proper volume. The strength of the solution was determined gravimetrically as TiO_2.

Uranyl Nitrate Solution. Prepared from A. R. uranyl nitrate; the strength of the solution was determined gravimetrically as U_3O_8 after precipitation with ammonium hydroxide.

EDTA Solution. A 10% (w/v) solution of disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate was used.

Tannin Solution. Prepared from "extra pure" tannin by dissolving 5 g tannin in 25 ml water and adding to this a solution of 5 g NH_4Cl in water and 50 ml of 1 N NH_4OH and diluting to 250 ml. After allowing to stand overnight, the solution was filtered and 50 ml was used for each precipitation after acidifying with hydrochloric acid.

All other reagents were of A. R. grade except the rare earth mixture which was prepared in the laboratory from monazite sand.

Observations

Effect of p_H

Aliquots of titanium and uranium solutions were taken and 5 g ammonium chloride, 50 ml tannin solution and 10 ml EDTA solution were added. The mixture was diluted to 400 ml and heated to boiling. Different amounts of dilute ammonium hydroxide were added with stirring to adjust the solutions to different p_H. The precipitates were filtered off and the p_H of the filtrates were measured. The precipitates were washed with 2% ammonium chloride solution, ignited to oxide and weighed. As the tannin precipitates are highly coloured it is difficult to use indicators, but small range p_H papers were used with advantage to determine the p_H of the solution.

The results indicated the precipitation of titanium to be complete above p_H 4.0 and that of uranium above p_H 6.0. It was also noted that the uranium tannin precipitate is slightly soluble in hot EDTA solution, so that it must be cooled to room temperature before filtration.

Separations from Diverse Ions

Aliquots of the stock solution of titanium or uranium were mixed with requisite amount of foreign ion from which separation was carried out. The solutions were treated with 10 ml EDTA solution, and sufficient hydrochloric acid, so that no precipitate appeared on addition of tannin. When chromium (tervalent) or vanadate was present, the solution was boiled for two minutes, before addition of tannin. The solution was diluted to 400 ml, 50 ml of tannin solution was added, and was heated nearly to boiling. Dilute ammonium hydroxide was then added dropwise with vigorous stirring till the precipitation was complete. The precipitate was digested for ten minutes on a hot plate and allowed to cool to room temperature. Some filter paper pulp was added to collect the precipitates, filtered, washed with 2% ammonium chloride solution, ignited to oxide and weighed. When reprecipitation was necessary, the tannin precipitate was dissolved in hot 6 N hydrochloric acid; 5 g ammonium chloride, 5 ml EDTA solution and 50 ml tannin solution were added and reprecipitated exactly in the same manner.

The results of the separation of titanium and uranium from other elements are given in Tables 1 and 2 respectively.

Table 1

TiO_2 taken mg	Diverse ion	mg	TiO_2 found mg	Error mg
26.7	Fe^{3+}	50	26.8	+ 0.1
26.7*	Fe^{3+}	100	26.9	+ 0.2
26.7	Al^{3+}	100	26.7	0.0
26.7	Al^{3+}	100	26.8	+ 0.1
26.7	Th^{4+}	100	26.6	− 0.1
26.7	Th^{4+}	100	26.8	+ 0.1
26.7	Zr^{4+}	100	26.8	+ 0.1
26.7	Zr^{4+}	100	26.9	+ 0.2
26.7	Cr^{3+}	100	26.7	0.0
26.7	Cr^{3+}	100	26.9	+ 0.2
26.7	Rare earths	100 (mg R_2O_3)	26.8	+ 0.1
26.7*	Rare earths	200 (mg R_2O_3)	26.8	+ 0.1
26.7**	Pb^{2+}	100	26.7	0.0
26.7**	Pb^{2+}	100	26.9	+ 0.2
26.7	Bi^{3+}	100	26.6	− 0.1
26.7	Bi^{3+}	100	26.9	+ 0.2
26.7	$(VO)^{2+}$	25	26.8	+ 0.1
26.7	$(VO)^{2+}$	50	27.1	+ 0.4
26.7*	$(VO)^{2+}$	50	26.8	+ 0.1

* Double precipitation. — ** Warmed with EDTA till the precipitated $PbSO_4$ dissolved and then tannin added.

Precipitation from Homogeneous Solution

Some preliminary experiments were carried out to see the nature of the tannin precipitates of titanium and uranium obtained in presence of EDTA, when the neutralisation was carried out homogeneously by hexamethylene tetramine or by boiling with urea. It was found that the precipitates obtained by both the methods were highly dense and easily filterable. As neutralisation by hexamine requires much less time than by boiling with urea, further work on separation was carried out with hexamine only.

The separations by precipitation from homogeneous solution were carried out in the same way as described under the separation from diverse ions, only difference being that the hot acidic solution of titanium or uranium, containing the foreign ions, EDTA and tannin was neutralised by dropwise addition of a 5% (w/v) solution of hexamine with vigorous stirring. Larger amounts of EDTA were used when the quantities of diverse ions were larger. The precipitates were allowed to stand till the solution cooled to room temperature, filtered, washed with 2% ammonium chloride solution and ignited to oxide before weighing.

The results of separation by this method are given in Tables 3 and 4.

Table 2

U_3O_8 taken mg	Diverse ion mg		U_3O_8 found mg	Error mg
43.85	Fe^{3+}	100	44.0	+ 0.15
43.85	Fe^{3+}	100	43.9	+ 0.05
43.85	Al^{3+}	100	43.7	— 0.15
43.85	Al^{3+}	100	43.9	+ 0.05
43.85	Cr^{3+}	100	44.0	+ 0.15
43.85	Cr^{3+}	100	43.8	— 0.05
43.85	Th^{4+}	100	43.9	+ 0.05
43.85	Th^{4+}	100	43.7	— 0.15
43.85	Zr^{4+}	100	44.0	+ 0.15
43.85	Zr^{4+}	100	44.1	+ 0.25
43.85	Rare earths	100 (mg R_2O_3)	43.9	+ 0.05
43.85	Rare earths	200 (mg R_2O_3)	43.9	+ 0.05
43.85	Pb^{2+}	100	44.0	+ 0.15
43.85	Pb^{2+}	100	43.9	+ 0.05
43.85	Bi^{3+}	100	44.1	+ 0.25
43.85	Bi^{3+}	100	44.0	+ 0.15
43.85	$(VO)^{2+}$	25	44.0	+ 0.15
43.85	$(VO)^{2+}$	50	44.3	+ 0.45
43.85*	$(VO)^{2+}$	50	43.9	+ 0.05
43.85*	$(VO)^{2+}$	100	44.0	+ 0.15

* Double precipitation.

Table 3

TiO_2 taken mg	Foreign ions mg		TiO_2 found mg	
16.9	Al^{3+}	20	16.9	16.8
	Fe^{3+}	20		
16.9	Al^{3+}	30	16.8	16.8
	Fe^{3+}	40		
26.7	Fe^{3+}	50	26.8	26.9
	Al^{3+}	50		
	Cr^{3+}	50		
26.7	Th^{4+}	50	26.9	26.8
	Zr^{4+}	50		
	Rare earths (mg R_2O_3)	50		
26.7*	Pb^{2+}	50	26.9	27.0
	Bi^{3+}	50		
	$(VO)^{2+}$	50		
16.9*	Fe^{3+}	40	16.8	16.8
	Cr^{3+}	20		
	Zr^{4+}	20		
	$(VO)^{2+}$	20		

* Double precipitation.

Table 4

U_3O_8 taken mg	Diverse ions mg		U_3O_8 found mg	
40.0	Al^{3+}	20	40.0	40.0
	Fe^{3+}	20		
40.0	Al^{3+}	30	40.1	40.1
	Fe^{3+}	40		
43.85	Fe^{3+}	50	43.9	44.0
	Al^{3+}	50		
	Cr^{3+}	50		
43.85	Th^{4+}	50	43.7	43.8
	Zr^{4+}	50		
	Rare earths (mg R_2O_3)	50		
43.85*	Pb^{2+}	50	43.9	44.0
	Bi^{3+}	50		
	$(VO)^{2+}$	50		
40.0*	Fe^{3+}	40	40.2	40.1
	Cr^{3+}	20		
	Zr^{4+}	20		
	$(VO)^{2+}$	20		

* Double precipitation.

Interference. Niobium and tantalum get precipitated under the same condition. Phosphate is also precipitated. Fluoride prevents the precipitation of both titanium and uranium. Oxalate prevents the precipitation of uranium but not of titanium.

Acknowledgement. Sincerest thanks are due to Prof. S. C. Shome of Presidency College, Calcutta and Principal C. S. Shaw of St. Paul's C. M. College, Calcutta for their kind interest in the work.

Summary

Titanium and uranium have been precipitated by tannin in the presence of various other ions, e.g., Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, $(VO)^{2+}$ and rare earths, which are kept in solution by EDTA. The precipitation was carried out by raising the p_H of the acidic solution containing EDTA and tannin by dilute ammonium hydroxide or hexamine. The p_H of complete precipitation of titanium is 4.0 and above and that of uranium is 6.0 and above.

Zusammenfassung

Titan und Uran werden mit Tannin in Gegenwart verschiedener Fremdionen, die durch ÄDTA in Lösung gehalten werden, gefällt (z.B. in Gegenwart von Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, $(VO)^{2+}$, Seltenen Erden). Die Fällung wird durchgeführt, indem man die saure Lösung, die ÄDTA und Tannin enthält, mit Ammoniak oder Hexamethylentetramin neutralisiert. Titan wird bei p_H-Werten über 4,0 und Uran bei solchen über 6,0 vollständig ausgefällt.

References

[1] Das, M. S., Ch. Venkateswarlu and V. T. Athavale: Analyst **81**, 239 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 54 (1957). — [2] Das-Gupta, P. N.: J. Indian chem. Soc. **6**, 777 (1929); Analyst **55**, 154 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 213 (1931). — [3] Holness, H., and G. Mattock: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 320 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **130**, 249 (1949/50). — [4] Přibil, R., and P. Schneider: Chem. Listy **45**, 7 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 230 (1952/53). — [5] Přibil, R., and J. Vorlíček: Chem. Listy **46**, 216 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 130 (1953). — [6] Schoeller, W. R., and A. R. Powell: Analysis of Minerals and Ores of Rarer Elements, 2nd. Edit., p. 145—146.

Jyotirmoy Das, Lecturer in Chemistry, St. Paul's College, Calcutta-9 (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Eine coulometrische permanganometrische Mikrobestimmung von Wasserstoffperoxid haben P. S. Tutundžić und M. M. Paunović[1] beschrieben. Verwendet wird dabei die bereits zur Bestimmung von Oxalat-, Eisen(II)- und Arsen(III)-ionen beschriebene Arbeitsweise in 6—7 n schwefelsaurer Lösung[2] mit elektrolytischer Entwicklung des Permanganats aus 0,027—0,45 m Lösungen von Mangansulfat, wobei der bei der direkten Methode bisher verwendete Indicator Ferroin durch 5-Nitro-o-phenanthrolin (6—8 Tr. einer Mischung von 0,025 m Lösung mit Wasser im Verhältnis 1:3) ersetzt wird, der wegen seines höheren Oxydationspotentials besser geeignet ist. Bei Titration mit indirekter Endpunktsbestimmung sind beide Indicatoren in gleicher Weise verwendbar, wenn zunächst blind titriert wird. Empfohlen wird eine rasche Arbeitsweise an möglichst kleiner Platinelektrode (Elektrolyse mit 8—10 Milliamp. für 1—5,5 mg H_2O_2 in 50 ml bei 30—32° C), bei mäßigem Rühren, damit eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids unberücksichtigt bleiben kann. Der Fehler der Analysen ist in der Mehrzahl der Beispiele negativ und liegt stets unter 1%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 291—295 (1960). Inst. Physik. Chem. u. Elektrochem., Univ. Belgrad (Jugoslawien). — [2] Tutundžić, P. S., u. S. Mladenović: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 390 (1955); vgl. diese Z. **148**, 121 (1955/56). K. Cruse

Die Alkalimetallgruppen Li-Na-K und K-Rb-Cs trennen C. Bergamini und G. Rapi[1] durch radiale Elektrochromatographie auf Whatman-Papier Nr. 3 in einer Lösung, die in 200 ml 50 ml 0,2 m Ammoniumchloridlösung und 6,7 ml 0,2 m Salzsäure enthält und mit Propylenglykol und Isopropylalkohol (je etwa 40%) verdünnt wird. Die Elektrolyse dauert bei 450—550 V und 2—2,5 Milliamp. etwa 40—50 min. Die Identifizierung erfolgt für Li und Na mit Zinkuranylacetat, für K, Rb und Cs durch Natriumdipikrylaminat. Die entstehenden Salze unterscheiden sich durch ihre Farbe und können spektralphotometrisch nachgewiesen werden.

[1] Ann. Chimica **50**, 1314—1320 (1960). Ist. Chim. analit., Univ. Florenz (Italien). G. Denk

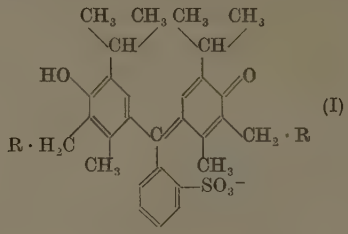
Die titrimetrische Kaliumbestimmung mit Tetraphenyloborat nach der Methode von E. D. Schall[1] (Fällung mit Reagensüberschuß und Rücktitration mit Cetyldimethylbenzylammoniumchloridlösung und Bromphenolblau als Indicator) haben F. Bermejo-Martínez und M. Gonalons-Bori[2] zur *Kaliumbestimmung in Blutserum und Pflanzenmaterial* verwenden können. Die Verff. weisen darauf hin, daß die Proteine des Blutserums zunächst nach der Methode von O. Folin und H. Wu[3] mit Wolframsäure entfernt werden müssen. Die Pflanzenmaterialien werden dem üblichen Säureaufschluß unterworfen. 0,006—3 mg Kalium lassen sich nach dieser Methode bestimmen. Arbeitsvorschriften sind im Original angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1044 (1957); vgl. diese Z. **161**, 434 (1958). — [2] Chemist-Analyst **49**, 69—71 (1960). Fac. Sci., Univ. Santiago de Compostela (Spanien). — [3] J. biol. Chemistry **38**, 81 (1919). Klaus Brodersen

Caesium läßt sich nach H. A. C. MONTGOMERY[1] durch *Fällung mit Hexachlorotellursäure von Kalium abtrennen*, wenn man aus 11—12 n salzsaurer Lösung fällt. Zur Reagensherstellung löst man 10 g Tellurdioxid in konz. Salzsäure, dampft bis fast zur Trockne ein und verdünnt mit 11—12 n Salzsäure auf 100 ml. Nach der Fällung wäscht man den Niederschlag mit möglichst wenig 11,3 n Salzsäure und Aceton, trocknet unter einer Infrarotlampe und wägt. Das Cs_2TeCl_6 wird durch Feuchtigkeit allmählich zersetzt.

[1] Analyst **85**, 687—688 (1960). Water Pollution Res. Lab., Stevenage, Herts. (England). KLAUS BRODERSEN

Kupfer. *Im Zuge ihrer Studien zur Anwendung metallochromer Indicatoren in der Colorimetrie* untersuchen M. KOCH, V. SVOBODA und J. KÖRBL[1] die *spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer* mit Analogen von Glycinthymolblau (I),



(I)

(R = —NH · CH_2 · COOH), wobei der Prolinabkömmling (R = —COOH)

die günstigsten Eigenschaften zeigt. Die p_H-Abhängigkeit ist zwischen p_H 4,9—5,4 vernachlässigbar klein, die Empfindlichkeit ist sehr gut (pD = 7,6; molarer Extinktionskoeffizient 19600 bei 595 nm). Die Störanfälligkeit ist gering und die Färbung praktisch unbegrenzt haltbar. Unter den angegebenen Bedingungen folgt die Absorption bis 25 μg dem Beerschen Gesetz. Größere Mengen Fe^{2+}, Co, Ni, Zn, Pb, Be und UO_2 stören.

[1] Talanta (London) **5**, 141—146 (1960). Dep. Chem., School Agric., Brno und Spolana, N. E., Res. Centre, Lachema Plant, Brno (ČSSR). L. J. OTTENDORFER

Amperometrische Bestimmung von Kupfer mit Salicylamidoxim. D. BANERJEA und B. CHAKRAVARTY[1] haben die Kupferbestimmung nach D. BANERJEA (BANDYOPADHAYAY) und P. RAY[2] zu einer amperometrischen Methode ausgebaut: Die mit Kalilauge neutralisierte salpetersaure Kupfer(II)-nitratlösung wird mit 30 ml Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 4,2 versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Der Cu-Gehalt soll dann zwischen $7 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ m liegen. 0,01% Gelatine wird als Maximumunterdrücker zugesetzt, mit Stickstoff wird von Sauerstoff befreit und bei —0,2 V an der Tropfelektrode ($t = 3$ sec) gegen die gesätt. Kalomelelektrode mit einer 10fach konzentrierten frischen wäßrigen Salicylamidoximlösung[2] titriert. Das Ergebnis ist von der gleichzeitigen Anwesenheit von Pb, Cd, Zn, Mn, Co und Ni, auch von Chlorid-, Nitrat- oder Sulfat-Überschuß unbeeinflußt. Auch Ag, Sb, und Bi sind ohne Einfluß, wenn sie vor Zugabe der Pufferlösung mit Kaliumchloridüberschuß gefällt werden und wenn die klare Lösung titriert wird. Bei Analysen von 0,42—8,13 mg Cu liegt der Fehler entsprechend zwischen 0,01 und

0,06 mg. Bei Analysen von etwa 6 mg Cu neben 100 mg eines der genannten Fremdelemente liegt der Fehler stets unter 0,07 mg.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 43—44 (1960). Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Jadavpur, Calcutta (Indien). — [2] J. Indian chem. Soc. **33**, 21, 65 (1956); vgl. diese Z. **155**, 117, 118 (1957). K. Cruse

Kupfer(I) läßt sich nach D. G. Davis[1] als *Tetraphenyloborat* (TPB) von (K^+), Cd^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, (Al^{3+}), Co^{2+}, Mg^{2+} und Bi^{3+} abtrennen, wenn mehr als 1 mg Cu/50 ml zur Verfügung stehen und aus *homogener Lösung* mit *Ascorbinsäure* als Reduktionsmittel (0,05—0,2 m saure Lösung) gefällt wird. Es stören: Hg^{2+} und Al^{3+}, letzteres jedoch nur bei großem Überschuß. K^+ läßt sich vor der Reduktion ausfällen und entfernen. — *Ausführung.* 75 ml Probelösung säuert man (falls erforderlich) mit 2—4 Tr. konz. Salzsäure an, versetzt mit 10 ml 0,1 m TPB-Lösung und filtriert. Dann gibt man 10 ml 0,1 m Ascorbinsäurelösung zu, läßt 0,5—24 Std stehen und filtriert. Der Niederschlag wird mit einer Mischung von 10 ml TPB-Lösung, 10 ml Ascorbinsäurelösung und 250 ml Wasser und anschließend 2mal mit reinem Wasser gewaschen. Man erhitzt den Niederschlag etwa 1 Std auf 110—130° C und löst ihn mit einigen Tropfen Wasser und konz. Salpetersäure. Dann verdünnt man, stellt p_H 8 ein und titriert mit 0,005 m ÄDTA-Lösung gegen Murexid als Indicator.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1321—1322 (1960). Div. Sci., Univ. New Orleans 22, La. (USA). Klaus Brodersen

6—60 mg Gold(III) lassen sich nach A. K. Mukherji[1] *gravimetrisch* mit *Thioglykolsäure* als Reagens auf $\pm$ 0,5% genau bestimmen. — *Arbeitsweise.* Man fällt aus 50 ml 6 n salzsaurer Lösung durch Zusatz von 10—12 ml 10%iger Reagenslösung, hält 20—30 min lang auf dem Dampfbad (Gelbfärbung des braunweißen Niederschlages), filtriert nach weiteren 30 min, wäscht 5—6mal mit je 10—15 ml Wasser, trocknet bei 110—120° C und wägt als $C_2H_3O_2SAu$. Schwefelsäure stört. Platin und Zirkonium werden mitgefällt; hier muß das Gold vor der Fällung durch Extraktion als Chlorid mit Isopropyläther abgetrennt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 325—327 (1960). Coates Chem. Labs., Univ. Baton Rouge, La. (USA). Klaus Brodersen

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Scandium und Dysprosium zieht M. Okada[1] die Neutronenaktivierung heran. Die Probe (3—80 mg) wird 30 sec lang bei einem Fluß von $4 \cdot 10^{10}$ n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlt, 10 sec „abgekühlt" und dann 30 sec lang mit einem 256 Kanal-Impulshöhenanalysator mit NaJ-Kristall gemessen. Nach nochmaligem 30 sec langem Abkühlen wird wieder 30 sec gemessen. In den resultierenden Spektren werden die Höhe des ^{46m}Sc-Photpeaks bei 0,142 MeV und des ^{165m}Dy-Photpoeaks bei 0,108 MeV ausgemessen. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei einer Probenmenge von etwa 80 mg für Sc bei 0,4 ppm und für Dy bei 2 ppm.

[1] Nature (London) **188**, 575—576 (1960). Government Chem. Ind. Res. Inst., Homnachi, Shiburga-ku Tokyo (Japan). K. H. Neeb

Zur qualitativen und quantitativen Analyse von Radionukliden, *speziell von Gemischen radioaktiver Seltener Erden* empfehlen Z. Pučar und Z. Jacovac[1] die kontinuierliche elektrophoretische Trennung nach der Methode von Grassmann und Hannig. In der früher beschriebenen Apparatur[2] wird auf 300×320 mm

großen Papierbogen Munktell 20/250 mit 0,05 m Milchsäurelösung als Elektrolytlösung gearbeitet, die den Bogen mit konstanter Geschwindigkeit in 2,75 Std durchströmt, während 300 V anliegen. Das Gemisch von ^{144}Ce- ^{160}Tb- ^{170}Tm oder von ^{144}Ce- ^{152}Eu- ^{169}Yb *(als Nitrate)* wird zur Trockne eingedampft, in 0,05 m Milchsäurelösung aufgenommen und mit konstanter Geschwindigkeit von 0,2 ml/Std mit einer motorisch betriebenen Spritzpumpe (Bender u. Hobein, München) laufend aufgegeben. Ist (nach etwa 5 Std) stationärer Gleichgewichtszustand erreicht, so werden die Vorlagen gewechselt und während 30 min Fraktionen gesammelt, die auf Al-Scheiben eingedampft werden. Die Radioaktivität kann dann mit dem Geiger-Müller-Zähler (Glimmer-Fenster) gemessen werden. Der in heißer Luft getrocknete Papierbogen wird seinerseits in Allophan 16 Std auf einen Röntgenfilm (Supervidox) gelegt und das Radiogramm ausgemessen. Da die Beweglichkeit der Ionen in allen Fällen unterschiedlich ist, werden qualitativ und quantitativ einwandfreie Trennungen erhalten. An parallel unter den gleichen Bedingungen mit 0,02 ml Aufgabe in 2,5 Std ausgeführten diskontinuierlichen Trennungen (2dimensional) werden die R_f-Werte bestimmt: Ce 0,60 mit starker Schleppenbildung, Tb 0,78, Eu 0,79, Tm 0,82 und Yb 0,95. Auf den entscheidenden Einfluß des Beweglichkeitsunterschieds im elektrischen Feld bei diesen Trennungen und auf die von einander unabhängige Wanderung von Ionen in der kontinuierlichen 2dimensionalen Elektrophorese wird besonders hingewiesen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 477—481 (1960). Inst. Rudjer Bošković, Zagreb (Jugoslawien). — [2] Pučar, Z.: Croat. Chem. Acta **28**, 195 (1956). K. Cruse

Anwendung der Neutronen-Aktivierungsanalyse auf die Polarographie von Holmium. Zur Klärung der sehr unterschiedlichen Angaben für die bei Lanthaniden, speziell bei Holmium (in 0,1 n LiCl-Lösung, 0,01% Gelatine) auftretenden 2 polarographischen Stufen haben H. Hamaguchi, J. Hashimoto, K. Hosohara und Y. Narusawa[1] über erste Messungen berichtet, bei denen der nach der angenommenen Elektrodenreaktion $Ho_{aq}^{3+} + 3e + Hg \rightarrow Ho(Hg)$ anfallende Quecksilbertropfen aufgefangen und (in Vinylhaut eingeschlossen) zur Bestimmung des Ho-Gehaltes 2 Tage mit einem Neutronenflux von etwa 10^{11} n/cm²/sec bestrahlt wurde. ^{166}Ho wird dann gereinigt und an der β-Aktivität gemessen. Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Elektrodenreaktion nicht in einer polarographischen Reduktion des Aquo-Komplexes zum metallischen Zustand besteht, daß vielmehr Wasserstoffionen entladen werden, die aus einer Dissoziation des Aquo-Komplexes stammen.

[1] Bull. chem. Soc. Jap. **33**, 562—563 (1960). Univ. of Education, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan). K. Cruse

Thorium läßt sich mit 8-*Hydroxychinaldin* (2-Methyl-8-hydroxychinolin) als Reagens bei p_H 6—11 besser als mit *8-Hydroxychinolin* bestimmen, berichten A. Corsini und R. P. Graham[1]. Man bringt entweder als $Th(C_{10}H_8ON)_4$ zur Wägung oder bestimmt nach Auflösen in Säure *bromatometrisch*. — *Ausführung.* 50 ml der nicht mehr als 0,7 mg/ml Thorium enthaltenden Probelösung werden bei 70° C mit 8 ml Reagenslösung [2 g in 6,3 ml Eisessig lösen, auf 100 ml verdünnen] versetzt. Man fügt anschließend eine Lösung von 2 g Ammoniumacetat in 10 ml Wasser von 70° C und bis zum Erreichen von p_H 8—9 1 m Ammoniaklösung zu, läßt 1 Std bei 70° C stehen, filtriert, wäscht mit 75 ml heißer, 0,15 m Ammoniaklösung, trocknet bei 110 ± 5°C und wägt (Faktor = 0,2683). — Die bromatometrische Bestimmung folgt bekannten Methoden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 248—256 (1960). Burke Chem. Labs., McMaster Univ., Hamilton (Canada). Klaus Brodersen

Die Thoriumbestimmung mit Oxin[1] läßt sich nach Untersuchungen von K. Takiyama, E. D. Salesin und L. Gordon[2] verbessern, wenn man durch Hydrolyse von 8-Acetoxychinolin bei p_H 5 und 50° C aus homogener Lösung fällt. Die Fällung läßt sich besser filtrieren als die mit 8-Hydroxychinolinlösung erhaltene; sie läßt sich jedoch nur nach Verglühen zum Thoriumdioxid und Wägen zur Bestimmung des Thoriums verwenden. Die direkte Wägung des Oxinates und die bromatometrische Titration ergeben fehlerhafte Resultate. Wird die Fällung des Thoriums aus homogener Lösung bei p_H 6—7 vorgenommen, so läßt es sich *von Cer und Seltenen Erden abtrennen.*

[1] Hecht, F., u. W. Ehrmann: diese Z. **100**, 98 (1935). — [2] Talanta (London) **5**, 231—237 (1960). Dep. Chem. a. Chem. Engng. Case Inst.Technol., Cleveland, Ohio (USA). Klaus Brodersen

Uran. *Noch 0,1 µg Uran* läßt sich *spektralphotometrisch* nach E. Sørensen[1] mit *1-(2-Thiazolylazo)-m-dimethylaminophenol* (TAM) als Reagens erfassen. Man extrahiert zunächst wie üblich aus mit Aluminiumnitrat versetzter Lösung das Uranylnitrat in *Methylisobutylketon*, setzt das gleiche Volumen TAM-Lösung (siehe unten) zu und photometriert bei 575 nm. — *Herstellung der TAM-Lösung.* Man löst 31 mg TAM in 80 ml Pyridin, gibt 150 ml Wasser zu, fügt nach dem Abkühlen 10,4 ml konz. Salzsäure zu und verdünnt mit Wasser auf 250 ml.

[1] Acta chem. scand. **14**, 965—968 (1960). Dan. Atom. Energ. Comm., Risø (Dänemark). Klaus Brodersen

Die fluorimetrische Uranbestimmung von F. A. Centanni, A. M. Ross und M. A. DeSesa[1] haben T. Schönfeld, M. ElGarhy, Ch. Friedmann und J. Veselsky[2] zur *Analyse von Gesteinsproben, Kohlenaschen und wäßrigen Kohlenasche-Extrakten* verwendet. Fluorescenz löschende Verunreinigungen werden durch die Essigester-Extraktion des Uranylnitrates aus mit Aluminiumnitrat versetzter Lösung entfernt. Folgende Ionen ergeben nach Untersuchungen der Verff.[2] die angegebenen Prozente an Fluorescenzlöschung je 1 µg: Cr^{3+} 20, $Cr_2O_7^{2-}$ 15, Mn^{2+} 12, Co^{2+} 8, Ni^{2+} 3, Fe^{3+} 2 und Ca^{2+} nur 0,05%. Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Methode werden diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1651 (1956); vgl. diese Z. **157**, 464 (1957). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 883—897. Anorg. u. physik.-chem. Inst., Univ. Wien (Österreich). Klaus Brodersen

Uran(IV) läßt sich nach S. Sagi und G. Gopala Rao[1] mit *0,05 n Eisen(III)-salzlösung* (Eisenammoniumalaun) in 3 n Salzsäure titrieren, wenn man bei 98 bis 100° C in Kohlendioxidatmosphäre 2 ml 0,05%ige Rhodamin 6 G-Lösung je 30 ml Lösung als Indicator zusetzt und unter UV-Licht arbeitet. Der Endpunkt der Titration ist durch die Löschung der grüngelben Fluorescenz durch Eisen(III) zu erkennen. Die Genauigkeit der Bestimmung soll bei 0,4% liegen.

[1] Talanta (London) **5**, 154—161 (1960). Andhra Univ., Waltair (Indien). Klaus Brodersen

Indium. *Die komplexometrische Bestimmung des Indiums* führen M. Kopanica und R. Přibil[1] bei p_H 3 gegen Xylenolorange als Indicator durch. Von störenden Elementen können Cd, Cu, Co und Ni durch die etwa 3fache molare Menge o-Phenanthrolin maskiert werden, ebenso Zn und Mn, die bis zu einem Molverhältnis In:Zn bzw. Mn = 1:1 nicht stören. Tl^{I}, Ag, Mo, W, Cr^{VI}, V^{V} beeinflussen die Titration nicht. Manche dieser Ionen verändern die Farbe des Indicators, doch ist

der Umschlag noch immer genügend genau. Fe^{III}, Al, Bi, Pb, Th, Ti, Zr und Ga müssen entfernt werden. — *Ausführung.* Die schwach saure verdünnte Probelösung mit 2—50 mg In versetzt man mit 10—20 ml Pufferlösung (siehe unten) vom p_H-Wert 3, erwärmt auf 50—60° C und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung gegen 3—5 Tr. 0,5% wäßrige Xylenolorangelösung bis zum Umschlag von Rotviolett nach Citronengelb. Um störende Elemente zu maskieren, gibt man nach der Einstellung des p_H-Wertes die notwendige Menge 0,05 m Phenanthrolinlösung hinzu. Zur Darstellung dieser Lösung löst man 9 g o-Phenanthrolin in möglichst wenig 1 n Salzsäure und verdünnt zum Liter. — *Pufferlösung.* 53,2 ml konz. Ammoniak und 90,4 ml 98%ige Ameisensäure verdünnt man auf 2 l.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2230—2232 (1960). Lab. analyt. Chem., Chem. Inst., Akad. Wiss., Prag (ČSSR). G. Denk

Zur polarographischen Bestimmung von Indium neben Cd, Zn und Cu verwenden M. Kopanica und R. Přibil[1] die Unbeständigkeit des *Indium-Phenanthrolin-Rhodanid-Komplexes* gegenüber dem ÄDTA-Komplex in saurer Lösung (Formiatpufferlösung vom p_H-Wert 3). Die wasserlöslichen und beständigen Phenanthrolinkomplexe von Cd, Zn und Cu, auch einiger weiterer Metalle, werden durch Ausschütteln mit Butanol abgetrennt, so daß der mit Salzsäure zersetzte Indiumkomplex dann polarographiert werden kann. — *Arbeitsweise.* In-Cd-Lösung wird mit Formiatpufferlösung auf p_H 3 eingestellt, dann 0,02 m ÄDTA-Lösung im Überschuß (gegen den In-Gehalt) zugesetzt. Nach Zugabe von 30%iger Ammoniumrhodanidlösung bis zu einer Menge von 2—3% wird mit 0,05 m Phenanthrolinlösung gefällt (1:1-Komplex des Cd). Nach Zugabe eines gleichen Volumens Butanol wird 3 min kräftig gerührt, die Butanolphase abgetrennt und die Extraktion mit dem halben Volumen Butanol 2 min lang wiederholt. Die wäßrige Phase, mit den wäßrigen Phasen zweier Ausschüttelungen der Butanolphase mit je 5 ml Wasser vereint, wird nach Ansäuern mit 12 ml konz. Salzsäure und nach Zugabe von 1 ml 1%iger Glucoselösung auf 50 ml aufgefüllt. Innerhalb der folgenden 2 Std wird polarographiert und die Stufe bei — 0,64 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode entweder mit Eichpolarogrammen nach dem gleichen Analysengang oder nach der Methode mit Eichzusatz ausgewertet. In gleicher Weise gelingt die Trennung von Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Mo^{VI} und Fe^{II}, wenn Cu in nicht zu großen Mengen zugegen ist. Fe^{III} muß am besten mit Hydroxylamin reduziert werden. Noch 0,05% In lassen sich nach dieser Methode in Cadmiummetall analysieren. Im Bereich bis zu 0,5% In liegt der Fehler bei ± 3—5%, bei Gehalten bis zu 5% In bei ± 2%. Die Proben sollen etwa 0,8 mg In enthalten. Höhere Gehalte an Pb und Bi stören die polarographische Bestimmung.

[1] Talanta (London) **4**, 158—165 (1960). Chem. Inst., Akad. d. Wiss., Prag (ČSSR). K. Cruse

Zur quantitativen Trennung von Germanium und Antimon und zur Bestimmung von Antimon neben der 10—100fachen Menge Germanium wird von A. M. Ghe[1] die Adsorption an einer Cellulosesäule vorgeschlagen. Das Germanium wird zuerst mit Pyridin eluiert und dann colorimetrisch mit Phenylfluoron bestimmt; nach Entfernung der Pyridinreste mit Benzol kann Antimon aus den wäßrigen Eluaten quantitativ bestimmt werden. Als Lösungsmittel für die quantitative Germanium-Elution wurden erprobt: Pyridin-Dioxan (60:40), Pyridin-n-Butylalkohol (70:30), Pyridin-Äthylalkohol (70:30), Pyridin-Wasser (60:40) und reines Pyridin, alle frisch destilliert; letzteres bewährte sich am besten. Zur Entfernung der Pyridinspuren verwendet man Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Dioxan, wobei ersteres am günstigsten ist. — *Colorimetrische Germanium-*

bestimmung. 100 ml einer Lösung, die 3—45 μg Ge enthält, werden mit 15 ml Pyridin 1,30 Std durchgerührt, dann mit 10 ml Schwefelsäure (1:1) und 65 ml Wasser versetzt und 50 min abkühlen lassen. Danach werden 3 ml 1%ige Gelatine- und 6 ml Phenylfluoronlösung (siehe unten) zugegeben, und nach 1,30 Std Ruhen wird am Lange-Colorimeter mit Grünfilter (Absorptionsmaximum bei 510 nm) die Extinktion gemessen. — *Colorimetrische Antimonbestimmung.* Nach Entfernung des Germaniums wird die Kolonne mit 12 ml Benzol gespült und das Antimon mit 30 ml Wasser eluiert. Zu einer Lösung, die 2—40 μg Sb enthält, werden 60 ml Wasser, 3 ml Gelatinelösung und 6 ml Phenylfluoronlösung gegeben. Die Messung wird nach 1 Std durchgeführt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 530 nm. — *Phenylfluoronlösung.* 0,05 g 2,3,7-Trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron werden in 40 ml konz. Salzsäure (D 1,19) gelöst und mit 95%igem Alkohol auf 250 ml aufgefüllt.

[1] Ann. Chimica **50**, 1321—1332 (1960). Ist. Chim. „G. Ciamician" Univ. Bologna (Italien). LISELOTT JOHANNSEN

Das Verhalten von Plumbationen bei der polarographischen Reduktion in alkalischer Lösung untersucht D. M. KERN[1]. Die Lösungen werden hergestellt durch Oxydation von 0,1 m Plumbitlösungen in 10 n Natronlauge an einer Platinanode. Das dabei abgeschiedene $Na_2[Pb(OH)_6]$ geht beim Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser wieder in Lösung. Die Konzentration an Plumbationen liegt dann bei etwa 0,05 m. Die Titration wurde bei 25 $\pm$ 0,2° C durchgeführt, in Lösungen, die 0,0006% Gelatine enthielten. Das Halbstufenpotential wurde zu — 0,78 $\pm$ 0,005 V gefunden. Es ist damit gleich dem bei der Reduktion von Pb^{II} auftretenden. Bei hoher Gelatinekonzentration (0,05%) verschiebt sich jedoch das Plumbatpotential zu negativeren Werten. Dadurch ist es möglich, Pb^{II} neben Pb^{IV} polarographisch zu bestimmen. Ein kleines Vorstufenpotential tritt in verd. Laugen (0,05—2 n) stärker in Erscheinung. Für analytische Bestimmungen von Plumbat muß die Natronlaugekonzentration mindestens 2 n betragen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3159—3165 (1960). Steele Chem. Lab., Dartmouth College, Hanover, N. H. (USA). G. DENK

Über die radiometrische Bestimmung von Zirkoniumspuren durch Fällung mit ^{32}P-markiertem Pyrophosphat berichten K. R. KAR und B. C. SAWHNEY[1]. Zur vollständigen Abscheidung der Zirkoniumspuren (< 50 μg) wird das durch Zusatz einer abgemessenen Menge $Na_4{}^{32}P_2O_7$ gebildete ZrP_2O_7 an AgJ mitgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und die Aktivität der überstehenden Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Durch Vergleich dieser Aktivitätsrate mit der einer genau gleichbehandelten Zr-freien Lösung wird die gefällte ^{32}P-Menge und damit die gesuchte Zr-Menge erhalten. Bei Anwesenheit von La^{3+} und Ce^{4+} ist AgSCN als Träger zu verwenden; außerdem muß Ce^{4+} vor der Fällung durch Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 reduziert werden. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 2 μg Zr, die Genauigkeit beträgt im Bereich 2—50 μg Zr etwa $\pm$ 1%.

[1] J. Sci. ind. Res., B, **19**, 401—403 (1960). Dep. Chem., Univ. Delhi (Indien). K. H. NEEB

Zum Nachweis des Nitritions verwendet W. WAWRZYCZEK[1] *Pyramidon* als Reagens. Der Verf. arbeitet mit 5%iger, frisch bereiteter Reagenslösung. — *Methode 1.* Man fügt 3—4 Tr. der Reagenslösung und 1—2 Tr. 10%ige Essigsäure zu 1 ml Probelösung und kann noch 9 μg/ml NO_2^- an einer Violettfärbung erkennen. — *Methode 2.* Man mischt 1 g Pyramidon und 1,5 g Wein- oder Citronensäure im

Mörser und kann nach Zusatz einer Spatelspitze der Mischung zur Probelösung an der Violettfärbung die Anwesenheit von Nitrit erkennen. — *Methode 3.* Man verwendet 1 Tr. einer gesättigten Lösung von Pyramidon in Chloroform oder eine 1:1-Mischung der gesätt. Pyramidonlösung in wasserfreiem Alkohol und alkoholischer Weinsäurelösung zum Nachweis.

[1] Nature (London) **186**, 883 (1960). Chem. Abt., Landwirtschaftsschule, Olsztyn (Polen). KLAUS BRODERSEN

Für den Tüpfelnachweis von Phosphatspuren auf imprägniertem Papier empfehlen R. ANTOSZEWSKI und S. KNYPL[1] folgende Arbeitsweise. Man tränkt Whatman-Papier Nr. 1 wie früher[2] beschrieben mit Chinolinmolybdat und bringt die zu untersuchende Lösung aus einer Ultramikropipette oder einer anderen geeigneten Vorrichtung auf das getrocknete Papier. Wenn die Lösung neutral war, besprüht man mit 1,25%iger Schwefelsäure, trocknet bei Raumtemperatur und bringt dann für 1 min (nicht länger) in einen Trockenschrank (98—100° C). Hierauf taucht man das Papier in Metol-Hydrochinon-Entwickler (0,7 g Metol + 25,0 g Natriumsulfit + 2,7 g Hydrochinon + 12,5 g Natriumcarbonat im Liter) oder für 2 min in Benzidinlösung (50 mg Benzidin + 10 ml Eisessig in 100 ml). An der Blaufärbung sind noch 0,0015 μg Phosphor in 2 μl Lösung zu erkennen. Sehr verdünnte Lösungen kann man wiederholt auf dieselbe Stelle auftragen und so anreichern. Der Phosphatnachweis gelingt dann noch in Verdünnungen 1:15000000. Organische Stoffe (Kohlenhydrate, Aminosäuren) beeinträchtigen den Phosphatnachweis nicht; ebensowenig stören Salze wie NaCl, KCl, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$, $FeSO_4$, $MgSO_4$, NH_4NO_3. Silicate und Arsenate verhalten sich ähnlich wie Phosphate. Statt in schwefelsaurer Lösung kann der Phosphatnachweis auch in salz-, salpeter- oder perchlorsaurer Lösung geführt werden, wenn die Acidität der Lösung etwa p_H 1 entspricht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 11—15 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Pflanzenphysiologie, Univ. Łódź (Polen). — [2] ANTOSZEWSKI, R., u. J. S. KNYPL: diese Z. **169**, 269 (1955). H. KURTENACKER

Wismut. *Die spektrochemische Analyse von Wismut mit photoelektrisch arbeitendem Spektrometer* beschreiben J. FORREST und H. L. FINSTON[1]. Die Verff. stellen aus der Bi-Probe eine 10%ige Lösung in Salpetersäure (1:1) her, die mit einem rotierenden Graphiträdchen in bekannter Weise in die Entladung gebracht wird. Zur Anregung dient eine Hochspannungsentladung von 18000 V, 3 Amp. Hochfrequenzstrom, $C = 0{,}005$ μF, $L = 1250$ μH, 960 Entladungen/sec, 30 sec Vorbrennzeit, 60 sec Belichtungszeit. Die selbstregistrierende Baird-Atomic-Anordnung liefert die Kondensatorladung als Funktion der Konzentration in Eichkurven für die Elemente Mg, Zr, Fe, Cr, Mn, Ni und Mo.

[1] Talanta (London) **6**, 71 (1960). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y. (USA). J. VAN CALKER

1—30 μg Wismut lassen sich nach H. YOSHIDA[1] *spektralphotometrisch* mit *Natriumdiäthyldithiocarbaminat* als Reagens bestimmen. Man setzt zur auf p_H 8,5 bis 11 gebrachten Probelösung ÄDTA zur Maskierung störender Ionen zu, macht 50—65 Vol-%ig an Aceton, versetzt mit der Reagenslösung und photometriert bei 360 (bis 420) nm. Chlorid stört nicht. Dagegen müssen abwesend sein: Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Sb^{3+} und Sn^{4+}.

[1] Jap. Analyst **9**, 759—763 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hokhaido Univ. (Japan). KLAUS BRODERSEN

Die Eignung von Natrium- und Lithiumcyanoferrat(II) zur potentiometrischen Bestimmung von Wismut haben H. Basińska und Z. Orylski[1] im Anschluß an ihre Versuche[2] mit Kaliumcyanoferrat(II) geprüft. Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur[3], daß das Verhältnis $Bi^{3+}:Fe(CN)_6^{4-}$ in allen auf diese Art gebildeten Komplexsalzen 1:1 betragen soll (ohne Rücksicht auf das mit dem $Fe(CN)_6^{4-}$-Ion gebundenen Kation), haben die Verff. gefunden, daß im vorliegenden Fall ein Komplexsalz gefällt wird, das annähernd der Zusammensetzung $5\ Bi_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 2\ Bi(NO_3)_3$ entspricht. — Die Titrationen wurden wie in der früheren Mitteilung[2] durchgeführt. Der p_H-Wert der zu analysierenden Lösung soll zu Beginn und im Laufe der Titration nicht unter p_H 2 sinken. Das Verfahren liefert im Konzentrationsbereich 0,05—0,4 g Bi Resultate, die von den Ergebnissen der gravimetrischen BiOJ-Methode um weniger als $\pm$ 1% abweichen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 187—191 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem. Univ. Toruń (Polen). — [2] Basińska, H., u. Z. Orylski: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 523, 685 (1959); vgl. diese Z. **176**, 370 (1960). — [3] Saxena, R. S., u. C. S. Bhatnagar: diese Z. **165**, 95 (1959). M. Hřivnáč

Vanadium Nach Untersuchungen von F. Maggio und F. P. Cavasino[1] läßt sich Vanadium bei p_H 6,2—6,8 als *Silbermetavanadat* oder bei $p_H > 10{,}5$ als *Silberorthovanadat gravimetrisch* bestimmen. Die Fehler liegen unter 0,5%. — *Bestimmung als* $AgVO_3$. Man säuert die ammoniakalische Vanadatlösung mit verd. Salpetersäure an, gibt dann so viel konz. Ammoniak zur warmen Lösung, daß sie entfärbt wird und kocht vom überschüssigen Ammoniak so viel weg, daß die Lösung wieder schwach gelb wird. Ihr p_H-Wert liegt nun zwischen 6,2 und 6,8. Man fällt mit einem geringen Überschuß an 5%iger Silbernitratlösung, kocht, damit sich der gelborange Niederschlag zusammenballt, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 125° C zur Gewichtskonstanz. — *Bestimmung als* Ag_3VO_4. Zur salpetersauren Lösung tropft man unter Umrühren 5%ige Natronlauge bis zur Entfärbung, gibt Phenolphthalein hinzu, kocht 1 min und läßt dann weiter Natronlauge bis zur Rotfärbung zutropfen. Nach dem Verdünnen auf 200—250 ml kühlt man auf 40° C, fügt 0,6 ml Ammoniak (D 0,886) und einen Überschuß 5%iger Silbernitratlösung hinzu und kocht 5—10 min, wobei sich der Niederschlag als braunes Pulver absetzt. Nach 30—45 min filtriert man, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 125° C und wägt.

[1] Ann. Chimica **50**, 1280—1289 (1960). Ist. Chim. generale, Univ. Palermo (Italien). G. Denk

H. Walędziak, K. Gorczyńska und D. Ciecierska-Stokłosa[1] haben das auf der Farbreaktion von Vanadium(V) mit Benzhydroxamsäure beruhende photometrische Bestimmungsverfahren von W. M. Wise und W. W. Brandt[2] insofern abgeändert, als sie auf die Extraktion des Farbkomplexes mit n-Hexanol verzichten, dagegen einen sehr großen (im Mittel 500fachen) Reagensüberschuß anwenden. Unter diesen Umständen ist das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich 15—80 μg V/25 ml erfüllt, die Standardabweichung beträgt $s = 0{,}73\ \mu g/25$ ml. Außer den von Wise und Brandt genannten Stoffen, die nicht stören, sind auch Ag^+, Pb^{2+}, Pt^{4+}, Mn^{2+} und Ni^{2+} bis zu 100fachem Überschuß ohne wesentlichen Einfluß auf die Resultate. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung in einem 25 ml-Kolben mit 4 ml wäßriger 0,1 m Benzhydroxamsäurelösung, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ml und bringt durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 n Schwefelsäure auf p_H 2,5 (Indicatorpapier). Hierauf füllt man mit Wasser zur Marke auf und photometriert unter Verwendung des Filters S 50 (Pulfrich-Photometer). Zur Gewinnung der Eichgeraden verfährt man gleichartig und achtet ins-

besondere auch darauf, daß zwischen Reagenszusatz und photometrischer Ablesung immer die gleiche Zeitdifferenz eingehalten wird.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 883—890 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. techn. Phys., Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1392 (1955); vgl. diese Z. **152**, 359 (1956). H. KURTENACKER

Für die Bestimmung von Spuren Vanadium und Eisen nebeneinander auf Grund der Farbreaktion mit Benzhydroxamsäure geben K. GORCZYŃSKA, H. WALĘDZIAK und D. CIECIERSKA-STOKŁOSA[1] ein in gewissen Grenzen anwendbares Verfahren an. Bei p_H 2,5 und bei der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm sind die Absorptionskoeffizienten der Komplexe von Vanadium und Eisen mit Benzhydroxamsäure einander gleich, daher ergibt die Absorptionsmessung unter diesen Bedingungen die Summe der beiden Elemente. Die Bestimmung der Einzelgehalte gelingt rechnerisch mit Hilfe eines Systems von Gleichungen[2] auf Grund von Messungen bei 385 und 515 nm und den p_H-Werten 6,9, 4,2, 2,5 und weniger als 2. 1—4 μg/ml der Summe von Vanadium und Eisen können auf diese Art mit einem Fehler unter 2% ermittelt werden, während die Fehler der Einzelbestimmungen von V oder Fe etwa 15% betragen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 809—818 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. techn. Physik, Inst. allgem. Chem., Warschau (Polen). — [2] Siehe dazu CIECIERSKA-STOKŁOSA, D., K. GORCZYŃSKA, J. ŚWIĘTOSŁAWSKA u. H. WALĘDZIAK: Chem. analit (Warszawa) **4**, 803 (1959); vgl. diese Z. **178**, 432 (1961).
H. KURTENACKER

Bestimmung von Spuren Sulfid oder Thiosulfat auf Grund der Induktion der Jod-Azidreaktion. Z. KURZAWA[1] berichtet in Ergänzung einer früheren Mitteilung[2] ausführlich über seine Untersuchungen der induzierten Jod-Azidreaktion. Die Versuche beziehen sich auf die Feststellung der Einflüsse der Sulfid-(Thiosulfat-), Azid-, Jodid- und Jodkonzentration, des p_H-Wertes der Lösung, der anwesenden Fremdstoffe, des Rührens und der Zeit auf den Reaktionsverlauf. Nach diesen Untersuchungen verfährt man bei der Sulfid- und Thiosulfatbestimmung am besten so, daß man die zu analysierende Lösung mit einem Überschuß an Natriumazidlösung mischt und in diese Lösung unter starkem Rühren Jodlösung einfließen läßt. Zum Ablauf der Reaktion sind nur wenige Sekunden notwendig. Man titriert dann den Jodüberschuß mit Arsenitlösung visuell oder amperometrisch zurück. Die Sulfidlösung verbraucht unter diesen Umständen etwa 70mal mehr Jod als bei der üblichen jodometrischen Bestimmung, bei Thiosulfat ist das Ausmaß der Induktion um etwa 30% geringer als bei Sulfid. Das Verfahren gestattet in 2%iger Natriumazidlösung 0,001—150 mg S^{2-}, bzw. 0,002—300 mg $S_2O_3^{2-}$ je Liter Lösung mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2,5% zu erfassen. In 30%iger Natriumazidlösung kann die Bestimmungsgrenze auf 0,0004 mg S^{2-} je Liter gesteigert werden. Von Fremdstoffen verursachen die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner die Ionen von Al, Cd, Zn, Co, Ni, Cr^{III}, Mn^{II}, La, U^{VI}, Sn^{IV}, Bi, außerdem die Anionen Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, Acetat, Tartrat, Citrat, selbst in Mengen von mehreren Grammen keine Störungen. Pb, Cu und Fe^{3+} können mit Tartrat maskiert werden, Ag wird als AgCl gefällt. Störend wirken Fe^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+}, oxidierende Anionen (MnO_4^-, ClO_3^- usw.) sowie Verbindungen von 2wertigem Schwefel, die die Jod-Azidreaktion ebenfalls induzieren. — *Durchführung der Bestimmung von Sulfid- oder Thiosulfatspuren in Wasser und Abwasser.* Man versetzt 80 ml der zu untersuchenden Probe mit 10 ml 20%iger Natriumazidlösung und 5—7 ml 0,1 n Salzsäure und ergänzt mit Wasser auf 100 $\pm$ 2 ml. Unter mechanischem Rühren läßt man dann aus einer rasch ab-

laufenden Pipette 10 ml 0,02 n Jodlösung zufließen und titriert nach einigen Sekunden den Jodüberschuß mit 0,02 n Arsenitlösung (Stärke als Indicator) zurück, wobei man wegen des langsamen Reaktionsverlaufes die Maßlösung gegen Ende der Titration tropfenweise zusetzt. Eine Blindprobe der Reagentien wird parallel durchgeführt. Die Auswertung erfolgt an Hand von mit Natriumsulfid bzw. Natriumthiosulfat aufgestellten Eichkurven. — Enthält das Wasser Stoffe, die mit Jod reagieren, bestimmt man in einer Probe den Jodverbrauch bei p_H 6—7 und führt in einer anderen Probe die obige Bestimmung aus. Der Sulfid-(Thiosulfat-)gehalt ergibt sich dann aus der Differenz der Jodverbrauche. So können z. B. Sulfidspuren neben kleinen Cyanidmengen in Abwässern oder Thiosulfatspuren neben Sulfitüberschüssen bestimmt werden. Die Summenbestimmung von Sulfid und Thiosulfat gelingt nur ungenau, der Sulfidwert fällt zu niedrig, der Thiosulfatwert zu hoch aus.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 551—566, 567—574 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Polytechnik Poznań (Polen). — [2] Kurzawa, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 649 (1959); vgl. diese Z. **175**, 377 (1960).

H. Kurtenacker

Radiochemische Bestimmung von Polythionaten. N.-H. Schöön[1] beschreibt 2 Methoden, die auf der Umsetzung der Polythionate mit Sulfit bzw. Sulfit und Sulfid zu Thiosulfat beruhen[2]: I. $S_nO_6^{2-} + (n-3)SO_3^{2-} = S_3O_6^{2-} + (n-3)\,S_2O_3^{2-}$. II. $S_nO_6^{2-} + S^{2-} + (n-3)SO_3^{2-} = (n-1)S_2O_3^{2-}$. Bei der ersten Methode wird das Thiosulfat nach der Silberthiocyanatmethode unter Verwendung des radioaktiven Isotops ^{110}Ag erfaßt[3], bei der zweiten Methode enthält das zur Umsetzung dienende Sulfid das radioaktive Isotop ^{35}S. Die erste Methode ist empfindlicher, die zweite genauer. Bei der ersten Methode können die Fehler von 3% (für reines Trithionat) bis auf 39% (für Pentathionat bei Anwesenheit des 10fachen Thiosulfatüberschusses) steigen, bei der zweiten Methode nur von 2 auf etwa 8%. Gegenüber der üblichen jodometrischen Bestimmung des Thiosulfats haben die neuen Methoden den Vorteil, auch z. B. in den verbrauchten Flüssigkeiten des Sulfitcelluloseprozesses anwendbar zu sein. — *Ausführung. Silberthiocyanatmethode.* Sulfitreaktion[2]: Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 5 ml 0,4 m Natriumsulfitlösung, läßt 15 min bei Raumtemperatur stehen, säuert mit 5 ml 0,5 m Ameisensäure an und fügt dann zu 10 ml der erhaltenen Lösung 10 ml Silberthiocyanatsuspension, die 10—25 mg Niederschlag enthält. Man schüttelt 15 min lang bei 20 ± 1° C kräftig, filtriert und mißt die Aktivität in 10 ml des Filtrates mit einem Geiger-Müller-Zähler für Flüssigkeiten. An der gemessenen Aktivität werden Korrekturen für die Untergrundstrahlung und für den radioaktiven Zerfall angebracht. Der Thiosulfatgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Zur Herstellung der Silberthiocyanatsuspension wird 1 g bestrahltes Silberblech (1—2 mC) in 50 ml Salpetersäure (1:4) gelöst. Von der auf 500 ml verd. Lösung versetzt man 100 ml mit inaktivem Silbernitrat, und fällt mit überschüssiger KSCN-Lösung bei 100° C. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Thiocyanatreaktion im Filtrat gewaschen. — Sulfit-Sulfidreaktion[2]. Man versetzt 25 ml Probelösung mit 5 ml 0,4 m Natriumsulfitlösung und 5 ml 0,25 m Natriumsulfidlösung, erhitzt 15 min lang in kochendem Wasser, gibt dann 10 ml frisch hergestellte Zinkcarbonatsuspension zu, kühlt auf Raumtemperatur und filtriert. Das Filtrat wird mit 10 ml 1 m Ameisensäure angesäuert und auf 100 ml verdünnt. 10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Silberthiocyanatsuspension versetzt und wie angegeben weiterbehandelt. — *Die Sulfidmethode*[2] gründet sich auf die Reaktion: $S_3O_6^{2-} + {}^*S^{2-} = {}^*S_2O_3^{-2} + S_2O_3^{2-}$. Man verfährt wie bei der Sulfit-Sulfidreaktion mit dem Unterschied, daß man nach Zusatz der Sulfitlösung

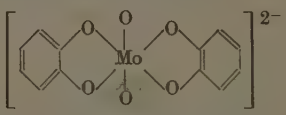
15 min bei Raumtemperatur stehen läßt und eine radioaktive Sulfidlösung verwendet, die etwa 3 mC radioaktives Sulfid in 1 l 0,25 m inaktiver Na_2S-Lösung enthält. Nach der Filtration vom Zinkniederschlag versetzt man das Filtrat mit 5 ml 1 m Natronlauge und 30 ml Perhydrol, erhitzt 20 min im kochenden Wasserbad, säuert mit 15 ml 1 m Salzsäure an und fällt tropfenweise mit 0,2 m $BaCl_2$-Lösung. Nach dem Abkühlen filtriert man in einen Plexiglastiegel (3 cm ⌀), wäscht mit Alkohol und Äther, trocknet, wägt und mißt die Aktivität. Es werden wieder Korrekturen für die Untergrundstrahlung und den radioaktiven Zerfall angebracht. Außerdem ist in Anwesenheit der höheren Polythionate oder bei Vorhandensein von Thiosulfat in der ursprünglichen Lösung eine Korrektur für den Isotopenaustausch zwischen Thiosulfat und Sulfid anzubringen: $*S^{2-} + S_2O_3^{2-} = *SSO_3^{-2} + S^{2-}$. Die Korrektur beträgt 10% des Thiosulfatgehaltes.

[1] Acta chem. scand. **14**, 2009–2020 (1960). Abt. f. Ing.-Chem., Techn. Hochsch. Göteborg (Schweden). — [2] KURTENACKER, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. F. Enke Verlag Stuttgart 1938. — [3] SCHÖÖN, N.-H.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1730 (1958); **13**, 525 (1959); vgl. diese Z. **169**, 374 (1959); **173**, 251 (1960). A. KURTENACKER

0,1–0,6 mg Tellur(IV) lassen sich nach O. B. SKAAR und F. J. LANGMYHR[1] *spektralphotometrisch mit 1,1'-Dianthrimid* als Reagens nach Erhitzen in schwefelsaurer Lösung bestimmen. Es stören die ebenfalls mit diesem Reagens spektralphotometrisch bestimmbaren Elemente *Bor* und *Germanium* sowie *Bromid-* und *Fluoridionen*. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 0,6 ml der schwach alkalischen Probelösung mit 20 ml 97,85%iger Schwefelsäure und 5 ml einer Reagenslösung in 96,12%iger Schwefelsäure (5 mg Reagens/ml), erhitzt 16 Std (!) lang auf 70° C und photometriert bei 600 nm.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 175–177 (1960). Univ. Oslo, Blindern (Norwegen). KLAUS BRODERSEN

Bei der colorimetrischen Bestimmung von Molybdat mit Brenzcatechin können nach G. P. HAIGHT jr. und V. PARAGAMIAN[1] 2 verschieden zusammengesetzte Komplexe entstehen. Die Verbindung mit dem Molverhältnis Brenzcatechin:Mo^{VI} = 2:1, der die octaedrische Formel



gegeben wird, entsteht quantitativ in neutraler Lösung. Sinkt der p_H-Wert, so kommt eine 1:1-Verbindung hinzu, die bei p_H 2 und tiefer schließlich rein vorliegt. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei von 400 nach 350 nm. Die molare Absorption des 1:1-Komplexes beträgt $4{,}53 \cdot 10^3$, die des 2:1-Komplexes $5{,}56 \cdot 10^3$. Um bei der Bestimmung des Molybdäns nach S. SEIFTER und B. NOVIC[2] exakte Werte zu bekommen, muß die Vorschrift genau eingehalten und durch Pufferlösungen p_H 7 eingestellt werden. Das Natriumhydrogensulfit verhindert die Oxydation des Brenzcatechins durch Luftsauerstoff.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 642–644 (1960). Chem. Dep., Swarthmore College, Swarthmore, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 188 (1951); vgl. diese Z. **135**, 434 (1952). G. DENK

0,4—5 ppm Chlorid lassen sich nach T. Nash[1] *spektralphotometrisch* mit *Dibromfluorescein* als Reagens bestimmen. Man versetzt 6 ml der Probelösung mit 0,4 ml 0,01%iger Reagenslösung in 0,001 m Alkalilauge und 0,4 ml 1%iger Essigsäure (p_H 3,4), fügt nacheinander 1, 2 und 4 Tr. 0,34%iger Silbernitratlösung zu und photometriert bei 550 nm in 30 sec oder 1 min Intervallen. Die Glasgeräte werden mit Ammoniaklösung gereinigt. Bei 1 ppm-Gehalten liegt der Fehler bei ± 5%.

[1] Analyst **85**, 515 (1960). St. Bartholomews Hosp., London E. C. 1. (England).
Klaus Brodersen

Die Titration des Jodids nach der Methode von L. W. Andrews[1] haben J. J. Kipling und G. Grimes[2] erneut kritisch untersucht. Die Verff. stellen fest, daß die Konzentration an Salzsäure in der Lösung nie unter 3 n absinken darf, weil sonst die Reaktion zu langsam verläuft und sich nicht mehr für die Bestimmung eignet.

[1] J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. diese Z. **48**, 295 (1909). — [2] Talanta (London) **5**, 278—281 (1960). Univ. Hull (England). Klaus Brodersen

Die analytische Anwendbarkeit von 3-Acetyl-4-hydroxycumarin zur spektralphotometrischen Bestimmung von Eisen(II) haben A. N. Bhat und B. D. Jain[1] untersucht. Der Komplex des Reagenses mit Eisen(II) ist intensiv orangerot gefärbt und hat die molare Zusammensetzung 1 Eisen : 3 Cumarin. Er ist über 1 Woche stabil und unterliegt keiner Beeinflussung durch Temperaturschwankungen zwischen 5° und 40° C. Ein Überschuß an Reagenslösung und die Verschiebung des p_H-Wertes zwischen 2,8 und 4,3 stören ebenfalls nicht. Bei 400 nm ist das Gesetz vom Lambert-Beer in einem Konzentrationsbereich von 1,5—5,3 μg Eisen/l erfüllt. — Eisen(III)-ionen ergeben mit Cumarin eine gelbliche Färbung, die aber zu schwach zur spektralphotometrischen Auswertung ist. — Als Reagens wird eine Lösung von 204,2 mg 3-Acetyl-hydroxycumarin (gereinigt durch Sublimation bei 75—85° C im Vakuum) in etwa 200 ml Äthanol, verdünnt auf 500 ml, verwendet. Die Standard-Eisen(II)-lösung besteht aus 784,3 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat, gelöst in etwa 50 ml einer 1%igen wäßrigen Hydrochinonlösung, mit der auf 1 l aufgefüllt wird. Die Standardlösung wird mit 0,1 n Natronlauge oder 0,1 n Salzsäure auf p_H 2,8 bis 4,3 eingestellt (p_H-Meter). Alle Lösungen müssen vor der Messung auf eine konstante Temperatur von (30 ± 0,05)°C gebracht werden. Die Messung erfolgt in Absorptionsküvetten von 10 mm Lichtweg in einem UV-Spektralphotometer. — Gestört wird die Reaktion durch verschiedene Anionen und Kationen. Die Störungsgrenze liegt für Tartrat bei einem Gehalt von 200 ppm, für Oxalat von 10 ppm, für Nickel(II) von 6,8 ppm, für Blei(II) von 115 ppm, für Mangan(II) von 15 ppm, für Magnesium von 125 ppm und für Beryllium von 4,5 ppm.

[1] Talanta (London) **5**, 271—275 (1960). Dept. Chem., Univ. Delhi (Indien).
Annemarie Hollstein

Redoxkinetische Titration von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Kobaltsulfat. K. Sundararajan[1] hat in Fortsetzung früherer Messungen[2] zur redoxkinetischen Titration eine Arbeitsweise zur Titration von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Kobaltsulfatlösung angegeben. Werden 25 ml einer 0,05 m Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung mit 10 ml Ammoniumcitratlösung (50 g Citronensäure mit 67,5 ml konz. Ammoniaklösung in 100 ml Wasser) und 100 ml 5 n Ammoniaklösung versetzt und zur Vermeidung von Ammoniakverlusten mit Petroläther (25 ml) überschichtet, und wird alsdann zwischen 2 0,1 cm^2 großen Platinelektroden

mit 0,5 Milliamp./cm² Wechselstrom elektrolysiert, so kann bei Titration mit 0,05 m Kobaltsulfatlösung die Änderung des redoxkinetischen Potentials an einer dritten Platinelektrode verfolgt und als Indicator für den Titrationsfortschritt gemessen werden (Galvanometer für 5 μV/mm). Im Vergleich zur potentiometrischen Titration werden Genauigkeiten von $\pm$ 0,1% erreicht. Der Fehler steigt auf $\pm$ 1%, wenn 0,01 m Lösungen verwendet werden.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 339—340 (1960). Central Electrochem. Res. Inst., Karaikudi (Indien). — [2] Doss, K. S. G., U. H. Narayanan u. K. Sundararajan: Analyst **83**, 696 (1958); vgl. diese Z. **170**, 438 (1959). — Doss, K. S. G., K. Sundararajan, U. H. Narayanan u. S. Visvanathan: Electrochim. Acta **1**, 22 (1959).

K. Cruse

Kobalt. *Ein Verfahren zur colorimetrischen Kobaltbestimmung* gründen J. Scherzer und V. Rona[1] auf die empfindliche Farbreaktion mit *Dimethylglyoxim und o-Dianisidin.* Die gelbbraune Lösung besitzt bei dem optimalen p_H-Wert 4 ein Absorptionsmaximum bei etwa 440 nm. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,3—1,3 μg Co^{2+}/ml erfüllt. Cr^{III} und Mn^{II} beeinträchtigen die Co-Bestimmung auch in großem (500fachen) Überschuß nicht, Fe^{III} kann bis zu etwa 60fachem Überschuß durch einen kleinen Überschuß an 5%iger Natriumfluoridlösung maskiert werden. Ni stört. — *Ausführung.* Man versetzt die 0,03 bis 0,13 mg Co enthaltende Lösung mit Pufferlösung p_H 4 (Gemisch von 1,41 Vol 0,1 n Ammoniak und 8,59 Vol 0,1 n Essigsäure), fügt 2 ml 0,25%ige alkoholische Lösung von Dimethylglyoxim und 3 ml 0,1%ige alkoholische Lösung von o-Dianisidin zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und mißt die Farbintensität nach 30 min bei 436 nm (Blaufilter) gegen Wasser. Die Eichkurve wird mit Kobaltlösungen von bekanntem Gehalt unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Rev. Chim. (Bukarest) **11**, 712—714 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Lab. anorg. anal. Chem., Univ. Bukarest (Rumänien).

H. Kurtenacker

Über die Oxydation von Kobalt(II) mit Eisen(III)-chlorid in 1,10-Phenanthrolinlösung berichten F. Vydra und R. Přibil[1] in Weiterführung ihrer Arbeiten über neue Redoxsysteme. Die Reaktion gehorcht folgender Gleichung:

$$Fe_2(Phen)_4(OH)_2^{4+} + 2\,Co(Phen)_3^{2+} + 2\,HPhen^+ \rightleftharpoons 2\,Fe(Phen)_3^{2+} + 2\,Co(Phen)_3^{3+} + 2\,H_2O.$$

Zur potentiometrischen Methode werden der Einfluß der 1,10-Phenathrolinkonzentration, des p_H-Wertes, der Temperatur und der Verdünnung, sowie die Redoxpotentiale der betreffenden Co- und Fe-Phenanthrolinkomplexe untersucht. Für die colorimetrische Bestimmung wird die intensive Rotfärbung des Ferroinkomplexes ausgenützt. Die Autoren verweisen auf die zahlreichen Möglichkeiten analytischer Anwendungen, die Gegenstand weiterer Untersuchungen sein werden.

[1] Talanta (London) **5**, 44—52 (1960). Lab. analyt. Chem., Chem. Inst. d. tschechoslovak. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). L. J. Ottendorfer

Palladium V. Voicu und I. Dema beschreiben in 3 aufeinanderfolgenden Mitteilungen *Methoden zur gewichtsanalytischen Palladiumbestimmung,* die auf der Fällung von Niederschlägen der Zusammensetzung $[Pd\,A_2X_2]$ [A = Pyridin (P_2), Anilin (An) oder Chinolin (Chin), X = J oder (SCN)] bzw. auf der Fällung von $[Pd\,Py_4]\,[Cr_2O_7]$ beruhen. Die Verbindungen sind in schwach angesäuertem Wasser praktisch unlöslich. In den Verbindungen mit Jodid und Rhodanid sind die sauren Gruppen

komplex gebunden (die Verbindungen reagieren mit verd. kalter Silbernitratlösung erst nach längerer Zeit oder gar nicht unter Bildung von AgJ bzw. AgSCN); die Dichromatverbindung gibt dagegen sofort einen Niederschlag von $Ag_2Cr_2O_7$, die Cr_2O_7-Gruppe ist also ionogen gebunden. — *Jodidverbindungen*[1]. Die Palladiumreaktion mit Pyridin und Jodid ist sehr empfindlich, 1 μg/ml Pd verursacht noch eine Trübung, wenn man die zu untersuchende Lösung mit den Reagentien versetzt und die Gefäßwände mit einem Glasstab reibt. Die Verbindungen mit Pyridin (gelb), Anilin und Chinolin (orangegelb) sind in Chloroform löslich, die Pyridinverbindung löst sich auch in Pyridin. — *Quantitative Bestimmung.* Die 0,01—0,05 n salzsaure Lösung, die 0,01—0,1 g $PdCl_2$ enthält, wird zur Fällung der Py-Verbindung tropfenweise mit Pyridin bis zur Entfärbung versetzt, zur Fällung der An- oder Chin-Verbindungen zum Sieden erhitzt und mit 30%iger äthanolischer Lösung von Anilin oder Chinolin bis zur schwach gelben Färbung versetzt. Man gibt dann 0,01—0,1 g KJ zu und filtriert die sich rasch absetzenden Niederschläge nach 5—10 min bzw. nach dem Erkalten der Lösungen in Glasfiltertiegel 1 G 3 oder 1 G 4, wäscht mit 2—4 ml absol. Äthanol, dann 2—3 mal mit Äther, trocknet 10—15 min im Vakuumexsiccator und wägt als $PdPy_2J_2$ (Umrechnungsfaktor F auf Pd = 0,20566), $PdAn_2J_2$ (F = 0,19515) bzw. $PdChin_2J_2$ (F = 0,17242). Man kann den Py-Niederschlag auch bei 800—1000° C glühen und als Pd-Metall wägen. Die maximalen Abweichungen der Pd-Werte vom Sollwert betragen $\pm$ 0,2 mg. Iridium und Rhodium (das letzte in Gegenwart von ÄDTA) stören die Pd-Bestimmung nicht, Pt, Os, Fe, Cu, Cd stören. — *Rhodanidverbindungen*[2]. Die Fällungen als $[PdPy_2(SCN)_2]$ (gelb) und $[PdChin_2(SCN)_2]$ (orangegelb) sind in Chloroform, Ammoniak und Pyridin löslich. Zur Bestimmung als $[PdPy_2(SCN_2)]$ verdünnt man die 0,01—0,05 g Pd enthaltende Lösung mit Wasser auf 50—75 ml, tropft Pyridin bis zur Entfärbung zu, rührt nach Zusatz von 0,1 g NH_4SCN 5—10 min und verfährt weiter wie bei der Jodidverbindung mit dem Unterschied, daß nur mit 1—2 ml Äthanol und nur 1—2 mal mit Äther gewaschen wird (F = 0,280005). — Zur Bestimmung als $[PdChin_2(SCN)_2]$ verdünnt man die zu untersuchende Lösung auf 50 ml, erwärmt auf 50—60° C, gibt 15—20 ml 50%iges Äthanol, ferner 50%ige äthanolische Chinolinlösung bis zur schwach gelben Farbe zu, versetzt unter ständigem Rühren mit 1 g NH_4SCN und verfährt weiter wie beschrieben. Gewaschen wird mit 3—5 ml Äthanol und 2—3 mal mit Äther (F = 0,22196). — *Die Bestimmung*[3] *als* $[PdPy_4][Cr_2O_7]$ ist neben Ir^{3+} und Au^{3+} ohne weiteres, neben Rh^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} und Mn^{2+} nach Zusatz von ÄDTA auf $\pm$ 0,2 mg genau ausführbar. Cu, Cd und Pt stören. — *Ausführung.* Man erwärmt die schwach saure Lösung (p_H 4—6,5), die 0,005—0,05 g Pd in 50 ml enthält, zum Sieden, gibt unter ständigem Rühren Pyridin bis zur Entfärbung und gesätt. $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zur Gelbfärbung zu. Der sich rasch absetzende Niederschlag wird nach dem Erkalten in einen Filtertiegel filtriert, zuerst mit Waschflüssigkeit (2—4 ml gesätt. $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 0,5 ml Pyridin, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt), dann 3—5 mal mit je 1 ml absol. Äthanol und 2—3 mal mit Äther gewaschen, 10—15 min im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen (F = 0,16695). In Gegenwart von Rh, Ni, Co oder Mn fügt man der Lösung nach Pyridinzusatz 0,1 g Na_2ÄDTA zu, erwärmt 10—15 min auf dem Wasserbad (bis zum Verschwinden des Rh-Niederschlages), fällt mit Dichromat und verfährt weiter wie beschrieben.

[1] Voicu, V., u. I. Dema: Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) 8, 301—310 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Radiochem. Lab., Inst. f. Atomphys. Bukarest (Rumänien). — [2] Dema, I., u. V. Voicu: Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) 8, 311 bis 316 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) — [3] Voicu, V., u. I. Dema: Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) 8, 317—321 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.)

H. Kurtenacker

Bis zu 50 µg Palladium lassen sich *spektralphotometrisch* mit *1-p-Chlorphenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thioharnstoff* als Reagens bestimmen, berichten T. Uno und S. Akihama[1]. In einem 5 ml-Meßkolben vereinigt man 1 ml Probelösung mit 0,5 ml 10%iger Salzsäure, 0,5 ml Wasser, 2 ml 0,2%iger Reagenslösung in Aceton und 1 ml Aceton. Nach 10 min photometriert man bei 460 nm. Platin stört. Bei Anwesenheit von bis zu 20% Pt in bezug auf das vorhandene Palladium liegt die Genauigkeit noch innerhalb von 1%. Bei völliger Abwesenheit von Platin läßt sich das Palladium durch Photometrierung bei 430 nm sehr genau bestimmen.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1021—1023 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto Univ. (Japan). Klaus Brodersen

Nach J. F. Duke und W. Stawpert[1] läßt sich *Palladium von Niob oder Zirkonium* durch *Extraktion aus saurer Jodidlösung in Isobutyl-methyl-keton* abtrennen. Man löst die Palladium-Zirkoniumlegierung in Königswasser und dampft mit Schwefelsäure ein. Die Palladium-Nioblegierung wird besser mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und anschließend in 10%iger Oxalsäure gelöst. Zur Probelösung gibt man Schwefelsäure, bis die Lösung daran 20%ig ist, setzt 1 m Kaliumjodidlösung zu, bis 10% Jodid im Überschuß bei Pd:J = 1:4 vorhanden sind und extrahiert mit 100 ml des Ketons je 100 mg Palladium. Die organische Phase wäscht man mit wenigen ml 20%iger Schwefelsäure. Nach Entfernen des Ketons und Behandeln mit Salpetersäure zur Zerstörung von Resten organischer Substanz, kann man Palladium gravimetrisch mit Dimethylglyoxim bestimmen. Durch Fällung mit Kupferron und Verglühen zu den Oxiden kann man auch Zr und Nb bestimmen.

[1] Analyst **85**, 671—672 (1960). Nat. Phys. Lab., Teddington, Middlesex (England). Klaus Brodersen

0,3—1,5 ppm Rhodium lassen sich nach G. H. Ayres und F. L. Johnson jr.[1] *spektralphotometrisch* mit *sym.-Diphenylcarbazon* als Reagens neben Os und Ru bestimmen. Noch 0,05 ppm lassen sich nachweisen. Man dampft bis fast zur Trockne mit Perchlorsäure ein, stellt auf p_H 3,0 ein und verdünnt in einem Meßkolben. Einen aliquoten Teil von höchstens 10 ml gibt man in einem 50 ml-Kolben zu 5 ml Monochloressigsäurepufferlösung (siehe unten), füllt mit 0,1 m Perchlorsäure von p_H 3 (teilweise mit Natronlauge neutralisiert) auf 10 ml auf, setzt 1 ml 0,025 m Reagenslösung in Aceton (die 1 ml Eisessig je Liter enthält) zu, erhitzt 30 min im siedenden Wasserbad, überführt in einen 50 ml-Meßkolben, spült mit 5 ml N,N-Dimethylformamid und wenig Methanol nach, füllt mit Methanol zur Marke auf und photometriert bei 565 nm. — Iridium und Kupfer(II) stören. Cr^{6+} und Hg^{2+} können nach bekannten Methoden als Chloride verflüchtigt werden. — *Monochloressigsäurepuffer.* Man neutralisiert 0,1 m Säure bis p_H 3 mit Natronlauge und macht 0,1 m an Natriumperchlorat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 448—457 (1960). Univ. Austin, Tex. (USA). Klaus Brodersen

1—12 ppm Platin(IV) lassen sich *spektralphotometrisch mit o-Phenylendiamin* als Reagens bestimmen, berichtet J. G. Sen Gupta[1]. In einem 25 ml-Meßkolben vereinigt man die Probelösung mit 5 ml 1%iger wäßriger Reagenslösung, die ganz wenig Essigsäure enthält und füllt mit Pufferlösung von p_H 3,42 (0,2 n Natriumacetatlösung und 0,2 m Essigsäure) zur Marke auf. Nach 25 min photometriert man bei 450 nm. — Neben 8 ppm Pt^{4+} sind noch erlaubt: 8 ppm Ru^{3+}, 16 Zn^{2+}, 32 Cd^{2+}, 16 As^{5+}, 16 Pb^{2+} und nach Zusatz von 32 ppm Tartrat als Maskierungs-

mittel 24 Pd^{2+}, 8Rh^{3+}, 32 Ir^{4+}, 32 Mn^{2+}, 32 Cr^{3+}, je 16 ppm Co^{2+}, Ni^{2+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+} und MoO_4^{2-} sowie je 32 ppm Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+}. — Noch 0,003 μg/ml Pt^{4+} lassen sich mit dem Reagens erfassen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 462—466 (1960). St. Univ., Baton Rouge, La. (USA). KLAUS BRODERSEN

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Die Vorgänge bei der Oxydation organischer Verbindungen im Verbrennungsrohr bei der Elementaranalyse untersuchen G. KAINZ und H. HORWATITSCH[1]. Es wird gezeigt, daß die Bildung eines aktivierten Komplexes an der Oxidschicht die Voraussetzung für die Oxydation ist. Die Komplexbildung erfolgt jedoch bei den einzelnen Verbindungen mit verschiedener Geschwindigkeit, bedingt durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie für die Adsorption. Je mehr Moleküle einer organischen Verbindung je Zeiteinheit in Form eines aktivierten Komplexes vorliegen, desto besser wird bei einem gegebenen Oxid die beobachtete Oxydationsleistung sein. Die Oxydation verläuft ferner über mehrere Spaltprodukte, die zum Teil schwerer oxydierbar sind als die ursprüngliche Verbindung. Beim Durchgang durch das Verbrennungsrohr werden die organischen Stoffe vorübergehend durch aktivierte Adsorption an der Oxidschicht festgehalten, dabei weist Methan die geringste Retentionszeit auf, wenn man die Oxidschicht als Chromatographiersäule verwendet. Der aktivierte Komplex zersetzt sich zu sauerstoffhaltigen Spaltprodukten, die erneut adsorbiert und gespalten werden, bis schließlich Wasser und Kohlendioxid vorliegen. Diese Vorstellungen tragen zur Klärung einer Reihe anderenorts mitgeteilter Befunde bei.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 917—926. Analyt. Inst., Univ. Wien (Österreich). R. FRESENIUS

Ein manometrisches Halbmikroverfahren zur C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen wird von R. L. SCOTT, J. E. PUCKETT, H. A. PRICE, M. D. GRIMES und B. J. HEINRICH[1] beschrieben. Die Probe wird bei 800—850°C über Kupferoxid im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsprodukte (Wasser und Kohlendioxid) werden in Kühlfallen getrennt ausgefroren. Die Stickoxide werden extern durch Mangandioxid absorbiert. Nach der Verbrennung werden die Verbrennungsprodukte nacheinander verdampft. Ihr Dampfdruck wird in einem Quecksilbermanometer, das auf 70°C erhitzt ist, gemessen. Zur Berechnung von *C* und *H* dienen empirische Eichkurven. Die durchschnittliche Abweichung der C-H-Analyse beträgt 0,05% C und 0,03% H; die maximale Abweichung ist 0,14% C und 0,16% H. — *Arbeitsweise. Herstellung der Eichkurven.* Man verbrennt mehrere Einwaagen von Benzoesäure (5—25 mg) und mißt den Dampfdruck des entstandenen Kohlendioxids und Wassers. Dann trägt man als Ordinate die mg *C* bzw. mg *H* und als Abszisse den Druck von Kohlendioxid und Wasser in Zentimeter auf. — *C-H-Analyse.* Man bringt die Einwaage in das Verbrennungsrohr und kühlt die CO_2-Falle mit flüssiger Luft und die H_2O-Falle mit Trockeneis-Aceton. Dann stellt man die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf 10—20 ml/min ein und verbrennt die Probe innerhalb von 10—20 min. Nach der Verbrennung erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit auf 40 ml/min und spült 10 min durch. Nun evakuiert man das Manometer (1—2 min), erwärmt die CO_2-Falle mit kochendem Wasser und liest den Druck ab. Nach Wegpumpen des Kohlendioxids kühlt man die CO_2-Falle

erneut mit flüssiger Luft, erwärmt die H_2O-Falle mit kochendem Wasser und destilliert das Wasser in die CO_2-Falle über (3—5 min). Hierauf verdampft man das Wasser und mißt den Dampfdruck, sobald ein maximaler Druck erreicht ist. Später sinkt der Druck ab, da Wasser durch Adsorption an der Gefäßwand verlorengeht. Zur Berechnung wird die Eichtabelle herangezogen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 428—433 (1960). Philips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. (USA). G. Kainz

Mit der Absorption von Stickoxiden durch Mangandioxid bei der C-H-Bestimmung befassen sich M. Večeřa und D. Šnobl[1]. Die Wirksamkeit eines MnO_2-Präparats hängt demnach einerseits von der Gegenwart von OH-Gruppen ab, andererseits vom Ausmaß der Oberfläche. Die Verff. schlagen ein besonders wirksames Präparat vor, das die Zusammensetzung $MnO(OH)_2$ bzw. $Mn(OH)_4$ hat. — *Herstellung von aktivem MnO_2.* In einer 5%igen Mangan(II)-sulfatlösung suspendiert man 20 g Zinkoxid, läßt eine äquivalente Menge 5%iger Kaliumpermanganatlösung unter Rühren eintropfen und erwärmt auf 50° C. Man dekantiert 3mal und säuert mit 10%iger Salpetersäure an. Hierauf wäscht man mehrmals mit verd. Salpetersäure aus, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit warmem Wasser sulfatfrei. Das Präparat wird 8 Std bei 90° C getrocknet. Der Wassergehalt des Präparats soll 17—18% betragen. *Testung von MnO_2-Präparaten.* An ein Verbrennungsrohr wird ein Preglsches Absorptionsröhrchen mit dem zu testenden MnO_2 (30 mm) und Anhydrone (20 mm) angeschlossen. Darauf folgt ein Teströhrchen für Stickoxide (N,N′-Tetramethylbenzidin auf Silicagel). Man verbrennt so lange Einwaagen von 5—10 mg Piperidinpikrat, bis das Teströhrchen eine rote Farbe annimmt. Die Gewichtszunahme des MnO_2-Röhrchens entspricht der Kapazität der Absorptionsschicht für Stickoxide.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2013—2021 (1960). Forschungsinst. organische Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). G. Kainz

Eine neue Halbmikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen, die auch für flüssige Stoffe anwendbar ist, gründen E. Kozłowski und Z. Ledóchowski[1] auf folgendes Prinzip: Die Probe wird im Sauerstoffstrom unter Verwendung von Platin, Silber und dem Katalysator aus zersetztem Silberpermanganat verbrannt. Wasserstoff sowie Kohlenstoff werden hierbei quantitativ zu Wasser bzw. Kohlendioxid oxydiert und mit Hilfe von Magnesiumperchlorat und Ascarit absorbiert und gravimetrisch bestimmt. In der Probe vorliegender Stickstoff wird nur zum Teil in Stickoxide übergeführt, die mittels Mangandioxid absorbiert und gewogen werden. Der restliche nicht oxydierte Stickstoff wird elementar mit dem Sauerstoffstrom über erhitztes Kupfer und Kupferoxid geleitet und anschließend mit Kohlendioxid als Trägergas in ein Nitrometer gespült. — Apparatur und Arbeitsweise werden in der Originalarbeit genau beschrieben.

[1] Bull. Acad. pol. Sci., Sér. Sci. chim., 8, 441—445 (1960). Dep. Drug Technol., Techn. Univ. Gdańsk (Polen). H. Garschagen

Stickstoff. *Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes* in Stoffen, die außer organisch gebundenem Stickstoff auch Nitrat enthalten, muß das Nitrat zunächst zum Ammoniumion reduziert werden, bevor der Kjeldahl-Aufschluß durchgeführt werden kann. E. L. Nelson[1] empfiehlt zur Reduktion von Nitrat die von J. L. Lingane und L. H. Pecsok[2] beschriebene Anwendung saurer 1 n Chrom(II)-lösung im Überschuß, die in Gegenwart von Luft direkt im Kjeldahl-Kolben ausgeführt

werden kann. Abb. 1 zeigt die zur Herstellung von Chrom(II)-lösung verwendete Apparatur, die hauptsächlich aus zwei unten tubulierten 2 l-Flaschen 4 und 5 besteht. Die Flasche 4 wird mit 2 kg amalgamierten Zinkgranalien (p. a.) beschickt, (2 kg Granalien werden in einem 4 l-Becherglas mit einer Lösung von 27,6 g $HgCl_2$ in 1700 ml Salzsäure (1 + 1) 5 min lang gerührt und nach dem Abgießen der Säure 4mal mit dest. Wasser gewaschen). Nach Abklemmen des Ablaufschlauches wird die Chromlösung (267 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ + 805 ml Wasser + 70 ml konz. Schwefelsäure) eingefüllt und Hahn 3 geschlossen. Die Reduktion erfordert etwa 3 Std. Eine geringe Menge H_2 entweicht durch die mit Wasser beschickten Vorlagen 1 und 2. — Vorratsflasche 5 und die automatische 50 ml-Pipette 6 werden mit N_2

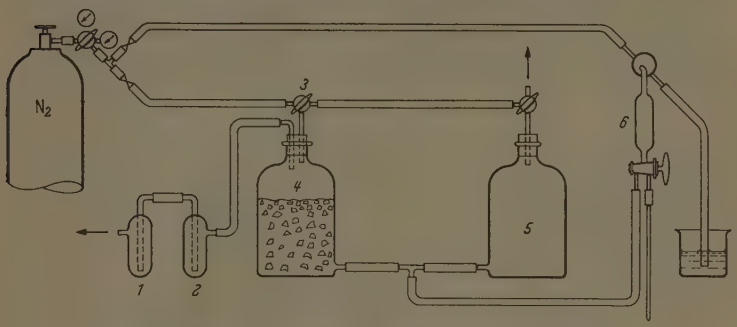


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung von Chrom(II)-lösung nach NELSON

gespült und die Lösung durch passende Hahnstellung und Abklemmen der Verbindung zu den Vorlagen 1 und 2 in Vorratsflasche 5 übergeführt. In der Reduktorflasche 4 kann inzwischen eine neue Menge Chromlösung reduziert werden. Eine etwaige Inaktivierung des Zinks kann durch Waschen mit Salzsäure (1 : 1) und nachfolgendem Spülen mit Wasser beseitigt werden. — *Bestimmung in Stickstoffdünger-Lösungen.* Die Lösung wird so weit verdünnt, daß 25 ml 0,061 g Nitratstickstoff oder weniger enthalten, entsprechend 0,35 g NH_4NO_3; diese 25 ml werden in einen 650 ml-Kjeldahl-Kolben eingebracht (Lösungen ohne freien Ammoniak können direkt eingewogen und auf 25 ml verdünnt werden). Aus der Pipette 6 werden 50 ml Cr^{II}-Lösung zugesetzt, wobei das Auslaufrohr der Pipette in die Probelösung eintauchen soll; man mischt durch Umschwenken und gibt nach 1 min 25 ml konz. Schwefelsäure und einige Siedesteine zu, schüttelt zur Oxydation des überschüssigen Chrom(II), erhitzt bis zum Rauchen und 4—6 min länger, wobei Harnstoff-N vollständig in Ammoniumsulfat umgewandelt wird. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 200 ml Wasser, kühlt auf Raumtemperatur, fügt 2—3 g Zink (20 mesh) zu und unterschichtet mit 100 ml 50%iger NaOH-Lösung. Man verbindet den Kolben sofort mit einem Kühler und destilliert das gebildete Ammoniak mit 200 ml Destillat in einen mit 40 ml 0,5 n Standard-Säurelösung beschickten 500 ml-Erlenmeyer-Kolben. Nach Zusatz von 6—8 Tr. Methylrot-Indicatorlösung wird die überschüssige Säure mit 0,25 n NaOH-Lösung zurücktitriert, wobei der durch eine Blindprobe bestimmte Leerverbrauch zu berücksichtigen ist. — *Bestimmung in festen Stickstoffdünger-Proben.* Man wägt eine Probemenge, die nicht mehr als 0,061 g Nitrat-N, entsprechend 0,35 g NH_4NO_3 enthält, in einen 650 ml-Kjeldahl-Kolben ein, füllt 25 ml Wasser und 50 ml 1 n Chrom(II)-lösung zu, schwenkt um und fügt nach 1 min konz. Schwefelsäure zu, (für eine Aufschlußzeit von 30 min 30 ml, für 1 Std

35 ml und für 2 Std 40 ml), ferner werden 0,7 g HgO, 15 g K_2SO_4 und 2—3 g Siedesteine zugesetzt. Überschüssiges Cr^{II} wird durch Schütteln oxydiert und der Aufschluß bei voller Brennerhitze durchgeführt. Nach dem Erkalten wird die Probe mit 175 ml Wasser verdünnt, gekühlt und mit 25 ml 4%iger K_2S-Lösung versetzt und die Destillation wie oben beschrieben durchgeführt. Die Durchführung von 6 Bestimmungen erfordert etwa 2 Std.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 468—472 (1960). Nitrogen Div., Allied Chem. Corp., Res. Lab., Hopevell, Va. — [2] Analyt. Chemistry **21**, 622 (1949).

L. J. Ottendorfer

Für die gasometrische Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen empfehlen L. Nicolas und J. Mansel[1] die Anwendung des in Abb. 1 skizzierten Apparates, der leicht aus im Laboratorium vorhandenen Glasgeräten aufgebaut werden kann. Auf den mit 4 Tuben ausgestatteten Kolben *A* setzt man den Kühler

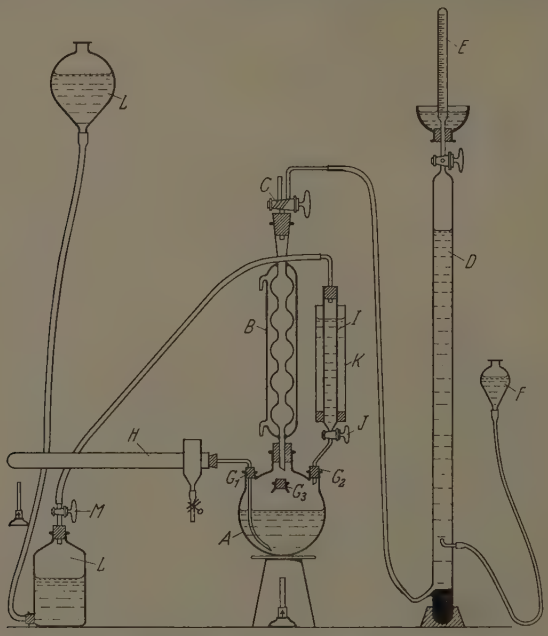


Abb. 1. Apparatur zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen nach Nicolas u. Mansel

B, der über den Zweiwegehahn *C* einmal mittels eines Polyvinylschlauches in Verbindung mit dem Azotometer *D* verbunden werden kann, zum anderen die Verbindung mit der Außenluft herstellen kann. Das Azotometer *D* trägt über einem Absperrhahn ein graduiertes Rohr *E* zur Aufnahme des entwickelten Stickstoffes und ist mit dem Niveaugefäß *F* verbunden. Durch Tubus G_1 leitet man Kohlendioxid in den Kolben, welches durch Erhitzen von Natriumhydrogencarbonat in der Kupferretorte *H* erzeugt wird, deren dem Kolben *A* zugekehrtes Ende mit einer

Kühlvorrichtung versehen ist. Tubus G_2 trägt ein, durch einen Glashahn J verschließbares, mit Kühlmantel K ausgestattetes Vorratsrohr I zur Aufnahme der zu analysierenden Substanzlösung. Tubus G_3 dient zum Einfüllen der Reaktionslösungen. Das Vorratsrohr I ist mit einem, durch den Hahn M verschließbares Niveau-Ausgleichsgefäß L verbunden, um den durch die entwickelte Kohlensäure erzeugten Überdruck zu kompensieren. Verff. beschreiben ausführlich die Inbetriebsetzung des Apparates sowie die Korrekturberechnungen und geben Arbeitsanweisungen für die Ausführung der Stickstoffbestimmung von *aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen*, wie *Diazosalicylsäure*, *2-Diazo-1-naphthol-sulfosäure* u. a., *Diazosulfonaten (4-Methoxy-diphenylamin-diazosulfonsaures Natrium)*, *Hydrazinverbindungen (Phenylhydrazinchlorhydrat* u. a.), *Azoverbindungen (Methylrot, β-Naphtholviolett-dinatriumsalz* u. a.) sowie andere stickstoffabspaltende Substanzen.

[1] Chim. analytique **42**, 171—180 u. 226—235 (1960). Lab. Anal., Comp. Franç. Matières Colorantes, Usine d'Oissel (Frankreich). K. Söllner

Verbesserungen der Technik von Shelberg und Schöniger bei der Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas beschreiben R. Lévy und B. Cousin[1]. Dabei wird die von Schöniger angewendete Gegenspülung zwischen 2 Bestimmungen unterlassen. Das zwischen 2 Bestimmungen zu füllende erste Verbrennungsrohr ist mit Pyrex-Schliff-Verbindungen auswechselbar angeordnet, die übrige Apparatur ist während des Auswechselns der Füllung durch Dreiwege-Hähne verschließbar. Das erste Verbrennungsrohr wird mit einem festen und mit einem beweglichen regelbaren elektrischen Ofen beheizt; beide Öfen lassen sich zum Auswechseln des Rohres aufklappen und bewegen. Die Abmessungen des zweiten festen Verbrennungsrohres in der Apparatur sind etwas abgeändert. Apparatur und Arbeitsweise sind im Original ausführlich beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 854—862. Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique, 39 bis, Rue de Dantzig, Paris (Frankreich). R. Fresenius

Eine Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff in organischem Material beschreibt H. Roth[1]. Nitro- und Nitrosoverbindungen werden zuerst mit Zink und Salzsäure reduziert. Nach anschließendem Aufschluß nach dem Prinzip von Kjeldahl wird das gebildete Ammoniak nach Umsetzung mit Nesslers Reagens photometriert. Um kleine Mengen Stickstoff in den erforderlich großen Substanzeinwaagen (1—2 g) genau zu bestimmen, bedarf es einer Methode, die ohne Blindwert oder mit einem geringen und konstanten Blindwert arbeitet. Die Untersuchungen des Verf. führten zu der Erkenntnis, daß sich bei der beschriebenen Ausführung ein Blindwert nicht vollständig ausschalten läßt. Durch ein Reinigungsverfahren für Schwefelsäure und eine einfache Maßnahme, die die Aufschlußlösung vor dem Zutritt basischer Stickstoffverbindungen aus der Außenluft schützt, konnte ein sehr geringer und konstanter Blindwert erreicht werden, der bei Anwendung von 20 ml Aufschlußschwefelsäure $5\,(\pm 1)\,\mu g$ Stickstoff entspricht. Einzelheiten über Apparatur und Arbeitsweise finden sich in der Originalarbeit.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 663—669. Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, Landwirtschaftl. Versuchsstation Limburgerhof. H. Garschagen

Den Nachweis von Stickstoff und Schwefel in organischen Verbindungen durch Schmelzen mit metallischem Natrium vereinfachen J. Patrick und F. Schneider[1] dadurch, daß sie die zu untersuchende Substanz mit einer Natriumsuspension in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Toluol) erwärmen. Es entsteht

Ammoniak, das mit Lackmuspapier nachgewiesen wird. Die Natriumoberfläche kann auf diese Weise sehr groß sein, ohne daß man eine Oxydation befürchten muß. Die Capillarmethode[2] hat sich auch nicht in allen Fällen bewährt, da das Natrium dann vor der Reaktion zum Schmelzen gebracht werden muß, wobei die zu untersuchende Substanz sich schon zersetzen kann. — Zum *Nachweis* gibt man 1 μg bis 1 mg Probesubstanz in eine Capillare oder ein Zentrifugenröhrchen und fügt die 5—10fache Menge Natriumsuspension zu. Nach gelindem Erwärmen geben *Stickstoffverbindungen* wie *Acetamid, Acetanilid, Anilin, Diphenylamin, Nitrobenzol, Thioharnstoff, Sulfanilsäure* und *Thiocol-Gummi* einen positiven Ammoniaknachweis. — In derselben Probe kann anschließend *Schwefel* als H_2S mit Bleipapier nachgewiesen werden. Dazu wird das überschüssige Natrium mit Äthylalkohol unter Erwärmen vollständig zersetzt. Dann überführt man die Lösung in ein sauberes Röhrchen und säuert mit verd. Salpetersäure an. — In *Thioharnstoff, Sulfanilsäure* und *Thiocol-Gummi* konnte so der Schwefel nachgewiesen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 970—972. C. W. Post College, Brookville, N.Y. (USA). — [2] Schneider, F.: Organic Qualitative Microanalysis, p. 79, Wiley, New York, 1946. Margot Zimmermann

Über die Anwendung der Kolbenverbrennung nach W. Schöniger[1] auf die Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen berichten A. Dirscherl und F. Erne[2]. Es wurde festgestellt, daß beim Zurückbleiben von Aufschlußkohle auf dem Platinnetz immer Phosphorverluste auftreten, wobei wahrscheinlich „Phosphorkohle" unbekannter Konstitution gebildet wird. Dies ist für viele Substanzen bei Verbrennung in einem 300 ml-Kolben der Fall. Bei Verwendung eines 500 ml-Aufschlußkolbens und dem Zusatz von Ammoniumpersulfat zur Analysensubstanz wird für die meisten Substanzen ein quantitativer Aufschluß erzielt. — *Arbeitsweise.* Die Größe der Einwaage wird so gewählt, daß die Endlösung etwa 0,5 mg Phosphor enthält. Für Phosphorgehalte zwischen 5 und 20% werden daher zwischen 10 und 2,5 mg Substanz mit Hilfe eines Wägeröhrchens in das Filtrierpapier eingewogen. An Stelle des Wägeröhrchens kann mit Vorteil ein Glasnäpfchen von etwa 7 mm Innendurchmesser und ungefähr 10 mm Höhe (Gewicht etwa 500 mg) verwendet werden, das sich mit Hilfe einer passenden, gefederten Klammer leicht handhaben läßt. Man überschichtet die Einwaage mit 10—20 mg feingepulvertem Ammoniumpersulfat p. a., rollt das gefaltete Papier in üblicher Weise zusammen und fixiert es im Platinnetz. Nun pipettiert man in den 500 ml-Aufschlußkolben 10 ml dest. Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. und füllt ihn mit Sauerstoff. Die Substanz wird in gewohnter Weise verbrannt. Nach beendeter Verbrennung schüttelt man kräftig, damit auch das Platinnetz von der schwefelsauren Lösung befeuchtet wird, und läßt zur Absorption der Verbrennungsprodukte 45 min lang stehen. Hierauf spült man Stopfen, Platinnetz und Kolbenhals gut mit dest. Wasser, kocht die nunmehr auf 30—40 ml verdünnte Lösung 10 min und spült nach Abkühlen quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben über (Gesamtvolumen etwa 60—70 ml). Nun werden noch 10 ml Ammoniumvanadatlösung (siehe unten) und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (siehe unten), unter kreisförmigem Schwenken des Kolbens hinzupipettiert und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt (Analysenlösung). In einem zweiten 100 ml-Meßkolben werden etwa 50 ml dest. Wasser mit genau 1,00 ml (0,500 mg Phosphor) der Phosphatstammlösung (siehe unten), 2 ml konz. Schwefelsäure, 10 ml Vanadat- und 10 ml Molybdatlösung versetzt, und ebenfalls zur Marke aufgefüllt (Eichlösung). — Analysen- und Eichlösung werden gegen einen Reagentienblindwert aus dest. Wasser, konz. Schwefelsäure, Vanadat- und Molybdatlösung bei 410 nm gemessen. — *Ammoniumvanadatlösung.* 2,35 g Ammoniummetavanadat p. a. werden in der Siedehitze in

500 ml dest. Wasser gelöst, mit 100 ml Schwefelsäure (1:12) versetzt und nach Erkalten mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. — *Ammoniummolybdatlösung.* 122 g Ammoniummolybdat p. a. werden in 880 ml Wasser gelöst. — *Phosphatstammlösung.* 2,196 g Kaliumdihydrogenphosphat p. a. werden in Wasser zu 1000 ml gelöst; 1 ml = 0,500 mg Phosphor.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 775—788. Chem. Forschg.abt. der Fa. Hoffmann-La Roche & Co., Basel (Schweiz). H. Garschagen

Über die Bestimmung von Spuren Arsen in organischen Substanzen berichtet das Analytical Methods Committee[1] in einem ausführlichen Bericht. Als Standardmethode wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Das organische Material wird mit Hilfe von Salpetersäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure mineralisiert und das Arsen mit Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat in Chloroform extrahiert. Nach Zerstören der organischen Substanzen wird in den Molybdatoarsenatkomplex übergeführt. Durch Hydrazin wird zu Molybdänblau reduziert, welches photometrisch bei 840 nm bestimmt wird. Bei Anwesenheit verschiedener störender Elemente wird das Arsen vor der Extraktion als Arsentrichlorid abgetrennt. — Das in der Originalarbeit in allen Einzelheiten beschriebene Verfahren erlaubt eine exakte Bestimmung im Bereich von 1,5—15 μg Arsen. Bei Verwendung besonders gereinigter Reagentien kann die Erfassungsgrenze auf 0,5 μg herabgesetzt werden. — In dem gleichen Bericht wird für eine halbquantitative Spuren-Arsenbestimmung eine modifizierte Gutzeit-Methode beschrieben.

[1] Analyst **85**, 629—643 (1960). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Chlor nach der Sauerstoffkolben-Methode haben J. Haslam, J. B. Hamilton und D. C. M. Squirrell[1] eine elektrische Zündungsvorrichtung ausgearbeitet (siehe auch [2]). Die Bestimmung des bei der Verbrennung entstandenen Halogenids erfolgt potentiometrisch. — *Zündvorrichtung.* In den Schliffstopfen eines 500 ml-Rundkolbens werden 2 Elektroden eingeschmolzen (Abstand 20 mm). Eine Elektrode trägt ein Körbchen aus Platindrahtnetz. An die Elektroden ist ein Hochfrequenztransformator angeschlossen, so daß zwischen den Elektroden eine Entladung erzeugt werden kann. — *Titrationsanordnung.* Als Indicatorelektrode dient ein Silberdraht, als Bezugselektrode wird ebenfalls ein Silberdraht verwendet, der jedoch in eine verdünnte Silberlösung eintaucht (0,1 ml 0,01 n Silbernitratlösung + 0,15 ml 1 n Salpetersäure + 30 ml 1%ige Kaliumnitratlösung). — *Arbeitsweise.* Die Probe (Chlorgehalt 5—6 mg) wird in Whatman-Papier Nr. 42 zusammen mit einem Wattebausch eingewickelt und in das Platinkörbchen gelegt. Dann gibt man in den Verbrennungskolben 1 ml 1 n Natronlauge, 3 Tr. 35%ige Sulfitlösung und 3 ml Wasser. Nachdem man den Kolben mit Sauerstoff gefüllt hat, zündet man elektrisch. Nach 10 min Stehen spült man die Zündvorrichtung ab (maximales Volumen 35 ml), gibt 6 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxid (100 vol) hinzu, neutralisiert mit 1 n Salpetersäure gegen Methylrot und säuert mit 0,15 ml 1 n Salpetersäure an. Die Titration erfolgt mit 0,01 n Silbernitratlösung.

[1] Analyst **85**, 556—560 (1960). Imperial Chem. Ind. Ltd., Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts. (England). — [2] Martin, A. J. und H. Deveraux Analyt. Chemistry **31**, 1932 (1959); vgl. diese Z. **176**, 43 (1960). G. Kainz

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bei der gaschromatographischen Analyse von flüchtigen Bestandteilen aus Lebensmitteln besteht ein Problem in der Sammlung der Gasproben. W. W. Nawar und I. S. Fagerson[1] empfehlen ein geschlossenes System, in dem ein Trägergasstrom (Luft, O_2, N_2) mit Hilfe einer Umwälzpumpe kreist, durch die Probe (500 ml) in einem 1 l-Rundkolben perlt (Glasfritte) und nach Durchgang durch ein K_2CO_3-Trockenröhrchen eine U-förmige Kühlfalle (mit flüssigem N_2 o. ä. gekühlt) passiert, wo die flüchtigen Bestandteile niedergeschlagen werden. Das U-Rohr wird dann entnommen und an die gaschromatographische Apparatur angeschlossen. Man vermeidet so die üblichen Fehler, die durch Verluste oder Verunreinigung bei der Probenahme der gewöhnlich nur in Spuren vorliegenden Verbindungen entstehen. Die beschriebene Technik ist für *Butteröl, Getreideöl, Kartoffelraspel, Wein, Krabben* und *Apfelsaft* angewendet worden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1534—1535 (1960). Dep. Food Technol., Univ. Mass. Amherst, Mass. (USA). Margot Zimmermann

Den Nachweis eines Zusatzes von Invertzucker in Traubenmosten und Weinen gründet F. H. Mühlberger[1] auf die Tatsache, daß Invertzucker Hydroxymethylfurfurol sowie Reversionsprodukte enthält. Zum Nachweis von Hydroxymethylfurfurol wird papierchromatographisch aufsteigend gearbeitet [Fließmittel n-Butanol-Äthanol-Wasser (40:11:19), Papier: Schl. & Sch. Nr. 2043b; Sprühmittel: 1,23 g p-Anisidin + 1,66 g Phthalsäure in 100 ml 96%igem Alkohol]. Hydroxymethylfurfurol erscheint als gelber Fleck mit einem R_f-Wert von 0,80, während Glucose, Fructose und Saccharose mit einem R_f-Wert von 0,11 in der Nähe der Startlinie bleiben. — Zum Nachweis der Reversionsprodukte wird die Ringpapierchromatographie empfohlen. Als Chromatographiegefäß dienen zwei aufeinandergestellte Petrischalen von 25 cm ⌀. Sprühmittel I: wie oben; II: 0,2 g Naphthoresorcin in 100 ml Alkohol, 20 g Trichloressigsäure in 100 ml Wasser, vor dem Besprühen im Verhältnis 1:1 vermischen. Der zu untersuchende Wein muß vorher von Alkohol und Zucker befreit werden. Dazu werden 50 ml Wein nach Zugabe von 20 ml Wasser im Wasserstrahlvakuum bei höchstens 40° C auf 50 ml eingeengt. Nach Zugabe einer Mikrospatelspitze Bäckerhefe werden die Proben bei 25—30° vergoren. Nach dem Vergären zentrifugiert man ab und versetzt zur Konservierung mit einigen Körnchen HgJ_2. Von dieser Lösung sowie von einer auf die gleiche Weise vergorenen 15%igen Kunsthoniglösung trägt man jeweils 10 Tr. auf einem in Sektoren unterteilten Rundfilter auf. Als weitere Testlösung wird eine 5%ige Lösung von Trockenstärkesirup benützt (4 Tr.). Die für Invertzucker typischen Reversionsprodukte werden durch Sprühmittel I braun, durch II (das nur mit Ketogruppen enthaltenden Sacchariden reagiert) rötlich-gelbbraun gefärbt. Mit Hilfe der Testlösungen sind die Reversionsprodukte leicht zu identifizieren, und zwar als zwei dicht beieinander liegende Zonen in der Nähe der Maltose. — Die Reversionsprodukte lassen sich quantitativ erfassen in Abwesenheit von Saccharose durch Bestimmung der reduzierenden Zucker vor und nach einer schonenden Hydrolyse (3 Std im Wasserbad bei 67—70°).

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 265—277 (1960). L. Acker

Zum qualitativen papierchromatographischen Nachweis geringer Mengen laurinsäurehaltiger Fremdfette in Kakaobutter geht H. Sacher[1] nach dem Verfahren von H. P. Kaufmann und E. Mohr[2] vor. Die höheren Fettsäuren werden vorher durch Fällung mit $MgSO_4$ in Anlehnung an die Methode von J. Grossfeld

und A. Miermeister[3] abgetrennt. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 30—50 mg Fett werden in einem 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen mit 2 ml 0,5 n methanolischer Kalilauge 5—10 min am Rückflußkühler gekocht. Man dampft dann den Alkohol auf dem Wasserbad ab, löst die Seifen in 4 ml Wasser und fügt 2 ml Dioxan zu. In der Siedehitze fällt man mit 2 ml 15%iger $MgSO_4$-Lösung den größten Teil der gesättigten höheren Fettsäuren aus und filtriert durch einen Glasfiltertiegel (1 G 4) in ein Zentrifugenspitzglas von 15 ml Inhalt. Das Kölbchen und der Glasfiltertiegel werden mit 3 ml siedendem Wasser ausgespült. Man versetzt das Filtrat mit 0,1 ml 10%iger Weinsäurelösung und 0,1 ml Chloroform und schüttelt 2 min kräftig durch. Nach Zentrifugieren überträgt man die Chloroformphase auf das Papier (Schl. & Sch. 2043b Mgl), das mit Undecan (gesättigt mit 95%iger Essigsäure) imprägniert worden ist. Zum Sichtbarmachen der Fettsäuren wird das Chromatogramm 1 Std bei 120° C getrocknet und anschließend 45 min in Kupferacetatlösung (10 ml einer gesätt. Kupferacetatlösung in 500 ml Wasser gelegt). Man wäscht 1 Std lang in fließendem Wasser und besprüht nach dem Trocknen bei 100° C mit einer gesätt. Lösung von Rubeanwasserstoff in Äthanol. Einhängen in eine Ammoniakatmosphäre verstärkt die Flecken.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **14**, 257—258 (1960). Lab. Leonard Monheim, Schokoladenfabrik GmbH. Aachen. — [2] Fette u. Seifen **60**, 165 (1958); vgl. diese Z. **168**, 438 (1959). — [3] Z. Unters. Lebensmittel **56**, 432 (1928); vgl. diese Z. **79**, 304 (1930). L. Acker

Zur Bestimmung von kleinen Mengen DDT in Mehl und anderen Nahrungsmitteln wird auf Grund einer Gemeinschaftsarbeit des DDT-Panel[1] eine photometrische Standardmethode vorgeschlagen, die vorwiegend auf Arbeiten von Schechter u. Mitarb.[2] sowie von B. Davidow[3] basiert. Das DDT wird mit Hilfe von n-Hexan, n-Hexan/Aceton oder auch Petroläther extrahiert, der Extrakt zuerst an einer mit saurem Celite gefüllten Säule, danach nochmals mit Hilfe einer Kieselgurkolonne chromatographiert, gereinigt und anschließend nitriert. Das Tetranitro-DDT wird mittels alkoholischer Kalilauge in einen blauen Farbstoff übergeführt, deren Extinktion bei 600 nm gemessen wird. Eine in allen Einzelheiten beschriebene Arbeitsvorschrift findet sich in der Originalarbeit.

[1] Analyst **85**, 600—606 (1960). — [2] Schechter, M. S., S. B. Soloway, R. A. Hayes u. H. L. Haller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 701 (1945). — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists. **33**, 130 (1950). H. Garschagen

Neuere Methoden zur Analyse des Honigs werden von J. W. White jr.[1] auf Grund von Analysen mehrerer Laboratorien einer kritischen Prüfung unterzogen und der AOAC zur Einführung als Standardmethode empfohlen. Es handelt sich um die Bestimmung von Kohlenhydraten (Glucose, Stärkesirup) durch selektive Adsorption[2,3], die Klassifizierung der Honigfarbe[4] und die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure, Lactonen und Gesamtsäure[5].

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 638—642 (1960). Eastern Util. Res. and Develop. Div., U.S. Dep. of Agric., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 29 (1959). — [3] White jr., J. W.: J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 341 (1959). — [4] Brice, B. A., A. Turner jr. u. J. W. White jr.: J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 919 (1956). — [5] White jr., J. W., J. Petty u. R. B. Hager: J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 194 (1958). R. Fresenius

Eine erprobte colorimetrische Methode zur Bestimmung des Hexacyanoferrat (II)-Ions und ihre Anwendung zur *Untersuchung von Sirup* beschreiben J. R. Marier und D. S. Clark[1]. Bei der Herstellung von Citronensäure durch Fermentation von Sirup wird Hexacyanoferrat als Fällungsmittel benutzt. Es ist

notwendig, den Überfluß des Fällungsmittels zu bestimmen, da es einen Einfluß auf die Ausbeute hat. Der optimale Bereich für die genaue Messung des Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)-Komplexes wird mit 5—80 μg in 8 ml Volumen bei 690 nm angegeben. — *Ausführung.* Steigende Mengen Hexacyanoferrat(II)-lösung (5 bis 80 μg) werden in einem Colorimeter-Rohr mit Wasser auf 5,0 ml verdünnt. Nach Zugabe von 2,0 ml 50%iger Citronensäure und 1,0 ml 0,6%iger Eisen(III)-chloridlösung (in 0,1 n Salzsäure) wird sorgfältig durchgemischt, 60—90 min bei Raumtemperatur stehen gelassen und die Messung gegen einen Blindansatz bei 690 nm durchgeführt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist beinahe für den angegebenen Bereich erfüllt und etwas abhängig von der Wartezeit. Bei hohen Konzentrationen von Hexacyanoferrat ist die größte Farbtiefe bereits nach 30 min, bei kleineren Gehalten erst nach 90 min erreicht. Bei der Untersuchung der Sirup-Proben werden diese im Verhältnis 1:4 verdünnt und davon 1—3 ml in Arbeit genommen und, wie vorher beschrieben, behandelt und gemessen. Um die dunkle Färbung des Sirups zu kompensieren, wird bei jeder Meßreihe eine zusätzliche gleiche Menge abgenommen, aber nicht mit 1,0 ml Eisen(III)-chloridlösung, sondern 1,0 ml Wasser versetzt, die Messung gegen den Reagentienblindansatz durchgeführt und die gemessene Durchlässigkeit in Abzug gebracht.

[1] Analyst 85, 574—579 (1960). Div. Appl. Biol. Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). H. Pohl

Über die papierchromatographische Analyse der stickstoffhaltigen Nichteiweißverbindungen im Kohl berichten R. M. Zacharius, E. G. Kelley und J. J. McGuire[1]. In Fortsetzung früherer Untersuchungen[2] identifizieren und bestimmen Verff. 23 Verbindungen, die in einer Tabelle zusammengestellt sind und 76% des Van Slyke- und 60% des Gesamtstickstoffs (Kjeldahl) der eiweißfreien Fraktion ausmachen. Den Hauptanteil, 43% vom Van Slyke-Stickstoff, stellen *Glutamin, S-Methylcysteinsulfoxid* und *Arginin*. Die mit bekannten Methoden durchgeführten Untersuchungen sind genau beschrieben und werden besprochen.

[1] Food Res. 25, 414—418 (1960). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Kelley, E. G., R. M. Zacharius, S. Krulick u. R. B. Greenspun: Food. Res. 25, 399 (1960). E. Müller, Würzburg

Flüchtige Geruchs- und Geschmacksstoffe in Milch charakterisieren J. D. Wynn, J. R. Brunner und G. M. Trout[1] mittels *Gaschromatographie*. Durch eine Anordnung von Kühlfallen aus Eis, Äthanol-Trockeneis und flüssiger Luft bei Durchleiten von N_2 werden die Geruchsstoffe aufgefangen und anschließend gaschromatographisch getrennt. Verff. verwenden drei verschiedene Säulen als immobile Phasen: säuregewaschenes Celite 545 (30—60 mesh) gemischt mit 1. 20 Gew.-% Dioctylphthalat, 2. Didecylphthalat und 3. „Carbowax 400" im Perkin-Elmer Modell 154 B Vapor Fraktometer mit thermischen Leitfähigkeitszellen. Helium dient als Trägergas bei 75° C. Es wurden charakteristische Gaschromatogramme erhalten für flüchtige Stoffe in der Milch von Kühen, die mit Alfalfa-Silage, Zwiebeln oder Rüben gefüttert worden waren. Mit Hilfe der beschriebenen Methode zeigen Verff., daß durch Vakuum-Pasteurisierung etwa 85% der meßbaren unangenehmen Geschmackskomponenten der Milch entfernt werden.

[1] Food Techn. 14, 248—250 (1960). Dep. of Dairy, Food Techn. Program, Michigan Agric. Exp. Station, East Lansing (USA). K. Fresenius

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Jod-131 in Milch beschreiben G. K. Murthy und J. E. Campbell[1]. Man arbeitet zunächst nach der Methode von G. K. Murthy, J. E. Coakley und J. E. Campbell[2] zur Proteinentfernung mit Trichloressigsäure. Die aus 1 l der Milchprobe erhaltenen Proteine werden mit

Formaldehyd fixiert, 3 mal durch Digerieren mit 250 ml 12%iger Trichloressigsäurelösung gewaschen, abzentrifugiert und mit einem 5 cm-Natriumjodid-(Tl)-kristall-Scintillationszähler bezüglich der Gamma-Aktivität vermessen. Auch das in der Milch als Jodid vorliegende ^{131}Jod wird hierbei miterfaßt. ^{40}K, ^{137}Cs sowie ^{140}Ba und ^{140}La stören die ^{131}Jod-Bestimmung nach dieser Methode nicht.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 1042—1049 (1960). R.A. Taft San. Engng. Cent., Cincinnatti, Ohio (USA). — [2] J. Dairy Sci. **43**, 151 (1960); vgl. diese Z. **179**, 142 (1961).

KLAUS BRODERSEN

Über die gaschromatographische Analyse der Methylester der Fettsäuren C_4—C_{14} der Milch berichten S. PATTON, R. D. MCCARTHY, L. EVANS und T. R. LYNN[1] im Rahmen ihrer Untersuchungen über Struktur und Synthese des Milchfetts. Sie benutzen den Gaschromatographen Barber-Colman, Modell 10, der als Detektor mit einer Ionisationskammer mit ^{226}Ra bzw. ^{90}Sr als Ionisationsquellen ausgerüstet ist. Die Verwendung von säuregewaschenem Celite 545 (80—140 mesh) als Träger und Bernsteinsäure-diäthylenglykolpolyester bzw. Apiezon L als stationäre Phase ermöglicht weitgehende Auftrennung der im Butterfett vorkommenden unverzweigten Fettsäuren, einiger ungesättigter Anteile sowie der cis-trans-Isomeren der C_{18}-Säure. An der Apiezon-Säule erscheinen die gesättigten und ungesättigten Ester in umgekehrter Reihenfolge als an der Polyester-Säule. Die Einzelheiten der Trennung werden ausführlich beschrieben. Eine Trennung der Anteile von C_{19}—C_{26} ist schwierig auf Grund der großen Spreizung der Chromatogramme. Beim Vergleich der Zusammensetzung des Butterfettes in Sommer- und Wintermilch war eine starke Abnahme der Palmitinsäure und der cis-trans-Isomeren der Ölsäure festzustellen. — Die Methylester wurden nach T. P. HILDITCH[2] dargestellt, nachdem das Milchfett in Butter umgewandelt und die Lipoide durch Raffination oder durch Mojonnier-Extraktion entfernt worden waren.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 1187—1195 (1960). Dep. Dairy Sci., Pennsylvania Agric. Exp. Station, Univ. Park, Pa. (USA). — [2] The Chemical Constitution of Natural Fats. 3rd ed., p. 751, John Wiley & Sons, New York 1956. A. NIEMANN

Über einen schnellen Nachweis von Terramycin in Milch berichten H. E. KENNEDY und W. J. HARPER[1] in einer vorläufigen Mitteilung. — *Arbeitsweise.* Man bringt in eine Petri-Schale 6—8 Filterscheiben (1,2 cm ∅), von denen jede mit genau 0,1 ml einer 5 Std alten Streptococcus cremoris-Kultur beimpft wurde. (Die Kultur wird in Sobol's Nährbouillon gezogen, die im Liter enthält: 4 g Hefeextrakt, 4 g K_2HPO_4, 2 g Neopepton, 4 g Lactose, 2 g peptonisierte Milch, 4 g Milchproteinhydrolysat. Der p_H-Wert beträgt 6,8.) Dann wird auf jede beimpfte Scheibe ein trockenes Filter gelegt und 0,15 ml der Milchprobe zugegeben, um beide Scheiben zu sättigen. Die Petri-Schalen werden 10 min bei 30° C bebrütet. Man gibt auf das obere Blatt 1 Tr. 0,25%ige wäßrige TTC-Lösung (2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid) und bebrütet weiter, bis die Reduktion durch Rosafärbung an den unteren Scheiben sichtbar wird. Wenn Terramycin in der Milch enthalten war, wird die Färbung, die sonst nach 10 min auftritt, verhindert. Je nach der Menge des Terramycins tritt die Entfärbung nach 15—25 min ein. Bei einer Menge von 10 μg/ml Terramycin wird TTC nicht reduziert. Die benutzte Kultur ist gegen Terramycin besonders empfindlich und reduziert TTC schneller als andere Bakterien. Die Versuche werden fortgesetzt und auf andere Antibiotica ausgedehnt.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 999—1000 (1960). Dpt. Dairy Techn., State Univ. Columbus, Ohio (USA). B. ROSSMANN

Den Nachweis von Distickstoffoxid in Schlagsahne gründet H. SPERLICH[1] auf die Feststellung, daß durch direkte Einwirkung der Flamme eines Bunsenbrenners auf Distickstoffoxid nachweisbare Mengen an salpetriger Säure entstehen. Wichtig

ist die Aufbewahrung der Proben in Gefäßen, die keinen Gasaustausch mit der umgebenden Luft zulassen (Milchprobeflaschen, 0,25 l Inhalt, Drahtbügelverschluß mit Gummidichtung). In diesem Gefäß läßt man bei Zimmertemperatur die Probe stehen, bis sie zusammengefallen ist. Dann führt man unmittelbar nach dem Öffnen des Gefäßes die etwa 2 cm hohe leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners in das Gefäß ein und läßt sie 3—4 sec einwirken. Darauf verschließt man die Flasche und schüttelt um. Diese Manipulation wird 2mal wiederholt. Man fügt zur Sahne (etwa 50 ml) 2 ml einer 0,5%igen Lösung von Sulfanilamid in Salzsäure (1 + 1) zu, schüttelt um, läßt 3 min zur Diazotierung stehen und schüttelt mit 1 ml einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid um. Enthielt die Sahne N_2O, so entwickelt sich sofort eine Rosafärbung, die sich innerhalb von 15 min zu Himbeerrot verstärkt.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 318—320 (1960). Chem. Landesunters.anstalt Stuttgart. L. Acker

Bestimmung von natürlichen Farbstoffen in Eiern. R. H. Forsythe[1] teilt das Ergebnis einer gemeinsamen Überprüfung der 1958 von der A.O.A.C. angenommenen Methode zur Messung der Farbe in Eiern[2] mit. Es werden die mit 6 verschiedenen Photometern ermittelten β-Carotin-Mengen in gefrorenem und getrocknetem Eigelb zusammengestellt und ausgewertet. Auf Grund der Ergebnisse kann die Methode nicht zur offiziellen Einführung empfohlen werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 540—542 (1960). Henningsen, Inc., National Station, Springfield, Mo. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 274 (1958). A. Niemann

Stärkebestimmung in Fleischerzeugnissen. J. B. Jones[1] teilt einige Verbesserungen der Bestimmung von Stärke in Fleischerzeugnissen gegenüber der bisher vom Kommittee empfohlenen Methode[2] mit: Störendes Fett wird vorher durch eine Extraktion mit Petroläther entfernt, die Menge an Hexacyanoferrat wird erhöht und das Schütteln von Hand durch einen Rührer ersetzt. 1. In einem 250 ml-Zentrifugenglas wird die Probe mit 25 ml Petroläther (Kp 30—60° C) 3 min gerührt. Nach dem Dekantieren wird die Extraktion zweimal mit je 25 ml wiederholt. Man verfährt weiter nach [2]. 2. Statt 5 ml werden 7 ml $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zugegeben. 3. Nach Zugabe von je 5 ml $K_4Fe(CN)_6$- und Zinkacetatlösung werden Fleisch und Reagentien 3 min sorgfältig mittels eines Rührers gemischt und dieser anschließend mit wenig Wasser abgespült. — In drei Tabellen wird die Wirkung der Vorschläge demonstriert.

[1] J. Assoc. off. agric, Chemists. **43**, 538—539 (1960). Food and Drug Directorate, Winnipeg, Manitoba (Canada) — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 44 (1958). A. Niemann

Für den qualitativen Nachweis von Vanille-Harz beschreibt J. Fitelson[1] folgende *Arbeitsweise*: Man löst das Harz in warmem Alkohol entsprechend der AOAC-Methode[2], ergänzt die Lösung nach dem Abkühlen mit Alkohol auf 50 ml und dampft 40 ml hiervon auf dem siedenden Wasserbad im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 100° C ein, um so den Prozentgehalt der Lösung zu ermitteln. Dann bringt man 5 ml der restlichen Lösung auf gleiche Weise zur Trockne, behandelt den Rückstand mit einem Warmluftstrom nach und löst ihn in einer genau abgemessenen Menge 0,1 n Natronlauge in 50%igem Alkohol, so daß diese Lösung 5 mg Harz/ml enthält. 3 μl dieser Lösung gibt man auf den Startpunkt eines Chromatographierpapieres, trocknet den Flecken mit Warmluft, gibt ein 2. Mal 3 μl der Lösung auf den Flecken, trocknet wieder[3] und entwickelt nach dem von L. C. Mitchell[4] angegebenen Verfahren, indem man eine analog bereitete Bezugs-

lösung von 5 mg reinem Vanilleharz/ml mitentwickelt. Bei Betrachtung des fertig entwickelten Chromatogrammes im langwelligen UV-Licht muß Übereinstimmung der R_f-Werte der einzelnen Flecken bestehen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 600—601 (1960). Fitelson Labs., Inc., New York 1, N.Y. (USA). — [2] Official Methods of Analysis, 8th Ed., Assoc. of Off. Agric. Chemists, Washington, D. C. 1955, Sec. **19.28**. — [3] FITELSON, J.: J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 596 (1960). — [4] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 909 (1957); vgl. diese Z. **162**, 148 (1958). K. SÖLLNER

Ein chromatographisches Verfahren zur Bestimmung der organischen Säuren in Vanille-Extrakten beschreiben J. H. SULLIVAN, W. A. VOELKER und W. H. STAHL[1]. — *Arbeitsweise.* Man führt die Chloridform von Dowex 1 x 10, 100 bis 200 mesh, in die Formiatform über, indem man das Harz mit n Natriumformiatlösung bis zum Verschwinden der Chloridreaktion wäscht und anschließend mehrmals mit Wasser nachspült. Das so vorbehandelte Harz füllt man in die Chromatographierröhre D des in Abb. 1 skizzierten Apparates bis zu 17 cm Höhe ein, wäscht mit 50 ml Wasser nach und läßt dann 100 ml eines in seiner Konzentration als passend erscheinenden Vanille-Extraktes langsam durch die Säule laufen. Daraufhin wäscht man mit 50 ml 35%igem Äthanol nach. Inzwischen hat man die Flasche *A* des Chromatographiergerätes mit 250 ml 6n Ameisensäure und die Flasche *B* mit 210 ml Wasser beschickt. Man setzt nun bei laufendem Magnetrührer *C* und geöffnetem Hahn *F* durch Einblasen von Luft durch *H* die Eluierung in Gang, wobei die Säure aus *A* kontinuierlich nach *B* fließt, sich dort mit dem Wasser mischt, so daß das aus dieser in das Chromatographierrohr fließende Eluierungsmittel immer stärkere Konzentrationen an Ameisensäure annimmt. Man fängt insgesamt 60 Fraktionen zu je 4,0 ml in Reagensgläsern auf, hängt dann je 10 Gläser mit aufeinanderfolgenden Eluaten in ein

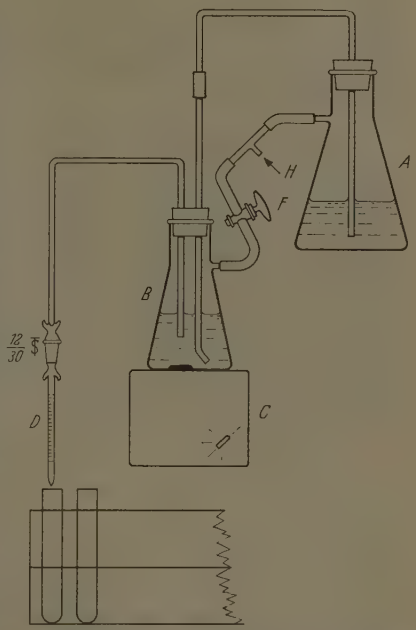


Abb. 1 Apparatur zur Chromatographie von Vanille-Extrakten nach SULLIVAN, VOELKER u. STAHL

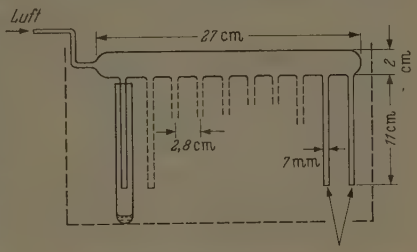


Abb. 2. Luftverdampfer

Wasserbad von 50—55° C und bläst durch den in Abb. 2 skizzierten Verteiler, dessen Röhren bis auf 2 cm über den Flüssigkeitsspiegel in die Sammelröhrchen gesenkt werden, Luft durch die Reagensrohre. Bevor deren Inhalt völlig eingetrocknet ist, beschickt man jedes Röhrchen mit je 1 ml Chloroform und bläst weiterhin Luft ein, bis alle Flüssigkeit verdunstet ist. Schließlich löst man den in jedem Reagensglas verbliebenen Rückstand in je 1 ml Wasser und titriert die Lösungen mit 0,04 n Natronlauge mit Phenolrot als Indicator. Das Produkt aus verbrauchter Menge 0,04 n Natronlauge und Normalität ergibt den Alkaliverbrauch jeder einzelnen Eluatfraktion in m-Äquivalenten. Trägt man diese mit der ihr entsprechenden Nummer der Fraktion in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine für Vanille-Extrakt charakteristische Elutionskurve (siehe Original).

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 601—605 (1960). McCormick & Co., Inc., Baltimore, Md. (USA). K. Söllner

Vitamine. *Die Papierchromatographie verschiedener Vitamine* haben E. L. Gadsden, C. H. Edwards und G. A. Edwards[1] mit der zweidimensionalen Technik vorgenommen. Sie gehen allerdings von den reinen Vitaminen aus, die sie in einer erheblichen Konzentration verwenden (jeweils 5 mg/ml). Als erstes Fließmittel (Papier Whatman Nr. 1) dient ein Gemisch aus Pufferlösung (6,3% Natriumcitrat und 3,7% KH_2PO_4) und Phenol (1 : 4). Für die zweite Dimension wurde ein Gemisch Butanol-Propionsäure-Wasser benützt, das durch Zusammengießen zweier Lösungen bereitet wurde (A: 1246 ml Butanol-1 + 84 ml Wasser; B: 620 ml Propionsäure + 790 ml Wasser). Die *Vitamine* B_2, B_6 und *Folsäure* werden durch ihre Fluorescenz im UV-Licht erkannt, B_1 wird in Thiochrom übergeführt, *Niacin* und *Nicotinamid* werden nach Behandeln mit Bromcyan mit 2%iger p-Aminobenzoesäure besprüht, B_{12} wandert als roter Fleck. *Niacin*, *Cholin*, *Biotin* und *Nicotinsäureamid* reagieren mit Joddämpfen. Die R_f-Werte der einzelnen Vitamine sind tabellarisch angeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1415—1417 (1960). Depts. Home Economics and Chemistry, Agric. Techn. Coll., Greensboro, N. C. (USA). L. Acker

Eine verbesserte Mikromethode zur Bestimmung von Vitamin A-Alkohol und Vitamin A-Ester nebeneinander beschrieben A. Fujita und K. Kimura[1]. — *Arbeitsvorschrift.* 1 ml *Serum* oder *Milch* wird mit 1 ml 1n Kalilauge (90% Alkohol) und 1 ml Petroläther versetzt. Die Mischung wird 5 min lang geschüttelt, die Petrolätherphase dann abgetrennt. Bei *Leber* wird die Probe unter Äthanol zerrieben und mit dem gleichen Lösungsmittel auf das 3—5fache verdünnt. Nach Zentrifugieren wird 1 ml der überstehenden Flüssigkeit in gleicher Weise, wie bei Blutserum beschrieben, verarbeitet. Die wäßrige Phase wird 2mal mit 1 ml Petroläther nachgewaschen. Die Petrolätherauszüge werden gesammelt, 3—4mal mit Wasser gewaschen, der Petroläther wird abgedampft, der Rückstand mit etwas Methanol versetzt, der ebenfalls wieder abgedampft wird. Zum Rückstand gibt man 0,2 ml Petroleumbenzin (bei Leber 1,0 ml). Für die Chromatographie verwendet man 0,1 ml. Al_2O_3, das durch Behandeln mit 0,15 ml Wasser je Gramm auf eine bestimmte Aktivität eingestellt worden ist (zur Kontrolle der erforderlichen Aktivität ist ein Verfahren angegeben), wird in Petroleumbenzin suspendiert und in ein Rohr (0,35 × 50 cm) 2,5 cm hoch eingefüllt. Nach Aufbringen von 0,1 ml des Extraktes wäscht man die Säule mit 2mal 0,2 ml Petroleumbenzin nach, worauf die Vitamin A-Ester im Eluat erscheinen. Dann eluiert man mit 2mal 0,2 ml einer Mischung Petroleumbenzin-Aceton (4 : 1) den Vitamin A-Alkohol und sammelt ihn getrennt in einem kleinen Reagensglas. Jede Fraktion wird für sich eingedampft.

Zum Rückstand fügt man 0,1 ml Chloroform und 0,2 ml eines Glycerindichlorhydrin-Reagenses, das 40 mg $SbCl_3$ und 0,01 ml konz. Salzsäure je Milliliter enthält. Die Extinktion E wird bei 556 nm in einer Mikroküvette bestimmt. Der Vitamin A-Gehalt errechnet sich dann zu $f \cdot E \cdot \frac{100}{0{,}5}$ µg/100 ml. f ergab sich bei Verwendung einer Standardlösung von Vitamin A zu 3,0—3,2.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **6**, 6—15 (1960). Biochem. Lab., Kitasato Inst., Shiba-Shirokanesankocho, Takanawa, Tokyo (Japan). L. Acker

Die Bestimmung von Vitaminen der B-Gruppe in Hefe der Gattung Torulopsis utilis mit Hilfe von mikrobiologischen Methoden beschreiben K. Myszkowska, J. Tautt, S. Tuszyńska und W. Woźniak[1], wobei sie besondere Aufmerksamkeit den Hydrolyseverfahren zur Freisetzung der Vitamine aus den Hefezellen widmen. Im einzelnen werden behandelt die Bestimmung von *Thiamin* [enzymatische Hydrolyse der Probe mit Klarase (12 Std bei 37° C); Bestimmung mit Hilfe von Lactobacillus fermenti 36], von *Riboflavin* [zuerst Hydrolyse mit 0,1 n Salzsäure im Autoklav (1 atü, 20 min), dann enzymatische Hydrolyse mit Takadiastase-Papain-Gemisch (p_H 4,5; 37° C; 24 Std); Bestimmung mit Hilfe von Lactobacillus casei *E*], von *Niacin* [Hydrolyse mit 1 n Schwefelsäure im Autoklav (1 atü, 30 min); Bestimmung mit Hilfe von Lactobacillus arabinosus 17/5], von *Pantothensäure* [zuerst Hydrolyse im Autoklav (p_H 6,5; 1 atü; 5 min), dann Versetzen mit Leberautolysat (Inkubationsdauer 24 Std bei 37° C); Bestimmung mit Hilfe von Lactobacillus arabinosus 17/5], von *Pyridoxin* [Hydrolyse mit 0,055 n Schwefelsäure im Autoklav (4 Std, 1 atü); Bestimmung bei p_H 4,5 mit Hilfe von Saccharomyces carlsbergensis 4228], von *Biotin* [Hydrolyse mit 6 n Schwefelsäure im Autoklav (2 Std, 1 atü); Bestimmung mit Lactobacillus arabinosus 17/5] und von *Cholin* (Hydrolyse mit 3%iger Schwefelsäure im Autoklav (1 atü, 2 Std); Bestimmung mit Hilfe von Neurospora crassa 34486]. Meist besteht gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen Resultaten und den Angaben anderer Verfasser. Die Ursachen einzelner Abweichungen werden diskutiert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 471—475 (1960) [Polnisch)]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Arzneimittel, Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Vitamin C (Summe von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure) in gekochten Nahrungsmitteln benutzen Z. Bożyk und H. Goch[1] die Bestimmungsmethode von E. Pijanowski[2] (Reduktion des zu untersuchenden Extraktes mittels Natriumsulfid und Titrieren der nach dem Abfiltrieren erhaltenen Lösung mit 2,6-Dichlorphenolindophenol). In den gekochten Nahrungsmitteln sind kolloide Polysulfide vorhanden, die das Filtrieren erschweren. Die Schwierigkeiten werden durch Zugabe von Äthanol beseitigt. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe von gekochten Nahrungsmitteln (z. B. 50 g Kartoffeln) wird mit 83 ml 9%iger Oxalsäurelösung übergossen, das Gemisch wird gut zerrieben und mit Wasser auf 250 ml ergänzt. 50 g dieser Suspension werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 96%igem Äthanol bis zur Marke verdünnt. Nach Durchmischen erhält man einen gut abfiltrierbaren Niederschlag und ein farbloses bis schwach opalisierendes Filtrat, das nach der Originalmethode von E. Pijanowski[2] weiterverarbeitet wird. Da in der Gegenwart von Äthanol die Reaktion zwischen 2,6-Dichlorphenolindophenol und Ascorbinsäure bei der Titration langsam verläuft, empfehlen die Verff. den Titer der Maßlösung im Gemisch Äthanol-Wasser von annähernd gleichem Mengenverhältnis einzustellen, wie bei der Bestimmungstitration der zu untersuchenden Proben. Die in den zu analysierenden Nahrungs-

mitteln enthaltenden Fette (in Mengen von 1—10%) beeinträchtigen die Werte der Vitaminbestimmung nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 335—336 (1960) [Polnisch]. Medizin. Akad., Warszawa (Polen). —[2] Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. II **1**, 73 (1953). M. Hřivnáč

Bestimmung der Summe von Ascorbin- und Dehydroascorbinsäure in Pflanzenmaterial. S. Krauze, Z. Bożyk und W. Ociepka[1] haben einige Titrationsmethoden miteinander verglichen, die zur Bestimmung der Summe von Ascorbin- und Dehydroascorbinsäure in Pflanzenmaterial in Gebrauch sind. Es sind dies die Methoden von Emmerie und van Eekelen[2], von Pijanowski[3] und von von Fellenberg[4]; zur Untersuchung wurden roher Kohlrabi, roher Meerrettich und rohe Petersilie benutzt. Aus der statistischen Bewertung der erhaltenen Resultate kann der Schluß gezogen werden, daß die Methode von Pijanowski[3] für die erwähnte Aufgabe am geeignetsten ist. Die beiden anderen Verfahren sind mit systematischen Fehlern behaftet; bei der Methode nach von Fellenberg[4] führt die vorgeschriebene Reduktionstemperatur von 65—70° C zu Verlusten an Ascorbinsäure, bei der Methode von Emmerie und van Eekelen[2] verursachen dagegen die Polysulfide in der mit gasförmigem Schwefelwasserstoff reduzierten Lösung systematisch zu hohe Titrationsergebnisse. Die maßanalytische Methode von Pijanowski[3] besitzt eine Genauigkeit von ungefähr ± 2% relativ, sie ist rasch (in etwa 20 min) und einfach durchzuführen und liefert bei der Untersuchung von wäßrigen (mit Metaphosphorsäure angesäuerten) Lösungen und auch bei der Untersuchung von Extrakten praktisch brauchbare Resultate für den Gehalt an Vitamin C.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 337—338 (1960) [Polnisch]. Medizin. Akad., Warszawa (Polen). — [2] Emmerie, A., u. M. van Eekelen: Biochem. J. **28**, 1153 (1934); vgl. diese Z. **102**, 152 (1935). — [3] Pijanowski, E.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. II, **1**, 73 (1953). — [4] von Fellenberg, Th.: Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **32**, 135 (1941). M. Hřivnáč

Eine chromatographische Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure ist von I. Crossland[1] entwickelt worden. Die Abtrennung der Ascorbinsäure von störenden Stoffen, wie sie insbesondere in Trockengemüse vorkommen, erfolgt an einer Säule von Cellulosepulver. Zur Bestimmung der Ascorbinsäure im Eluat wird die *Farbreaktion mit diazotiertem Nitroanisidin* herangezogen. Mit dieser Methode lassen sich noch Ascorbinsäuregehalte bis hinab zu 1 mg/100 g erfassen. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Acta chem. scand. **14**, 805—813 (1960). Statens Vitamin Lab., Kopenhagen (Dänemark). L. Acker

Zur Identifizierung der verschiedenen Vitamin K-Homologen schlägt H. Noll[1] die qualitative und quantitative Infrarotspektrophotometrie vor. Die Tatsache, daß das Vitamin K_2 Absorptionsbanden bei 1100 und 840 cm^{-1} besitzt, K_1 dagegen nicht, läßt sich zur Unterscheidung der beiden Vitamine benützen. Die Länge der Seitenkette läßt sich mit einer Genauigkeit von ± 0,2 Isopren-Einheiten durch Bestimmung der relativen Intensitäten bestimmter Banden ermitteln. Das Verhältnis der charakteristischen Naphthochinonbanden zu bestimmten, den Seitenketten zukommenden Banden hängt von der Länge der Seitenkette ab. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. biol. Chemistry **235**, 2207—2216 (1960). School Med., Univ. Pittsburgh, Pa (USA). L. Acker

Die Nachweismöglichkeiten der roten Lebensmittelfarben und des Rhodamins B mittels des Infrarotspektrums untersuchen M. Suzuki, E. Nakamura und Y. Nagase[1]. Für folgende Farben werden nachstehende charakteristische Banden mitgeteilt, die den angegebenen Gruppen zuzuordnen sind:

	Gruppen			Banden (cm^{-1})			
Ponceau 3 R	$-SO_3H$	$-OH$	$-CH_3$	1045	1000	750	
Ponceau SX	$-SO_3H$	$-OH$	$-CH_3$	1060	780		
Ponceau R	$-SO_3H$	$-OH$	$-CH_3$	1060	780		
Oil Red XO		$-OH$	$-CH_3$	990	870		
Amaranth	$-SO_3H$	$-OH$		1045	1024	995	
Neucoccin	$-SO_3H$	$-OH$		1050	980	900	
Eosin	$-COOH$	$-OH$	$-Br$	1187	1128	978	
Erythrosin	$-COOH$	$-OH$	$-J$	1094	961		
Phloxin	$-COOH$	$-OH$	$-Br$, $-Cl$	978	875		
Rose Bengal	$-COOH$	$-OH$	$-J$, $-Cl$	961	850		
Rhodamin B	$-COOH$	$-N(Ät)_2$		2965	1712	1076	1008
Säurerot	$-SO_3H$	$-N(Ät)_2$		2965	1078	1040	

Versuche zur quantitativen Bestimmung von Rose Bengal und Rhodamin B ergaben, daß diese mit den Banden 961 cm^{-1} bzw. 1078 cm^{-1} bestimmt werden können. Beide Mischungen können so bestimmt werden unter Berücksichtigung einer Standardabweichung von 0,624 bzw. 0,659 nach N. J. Youden[2].

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 916—919 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Tokyo College of Pharmacy (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **19**, 946 (1947). B. Rossmann

Eine allgemein brauchbare mobile Phase für die Papierchromatographie wasserlöslicher Lebensmittelfarbstoffe empfehlen J. C. Riemersma und F. J. M. Heslinga[1]. Es handelt sich um eine Mischung von tert. Butanol-Propionsäure-Wasser im Volumenverhältnis 50:12:38 mit einem Zusatz von 0,4% KCl. Es wird aufsteigend, in Trögen $25 \times 30 \times 9$ cm, ohne Äquilibrierung auf Papier Schl. & Sch. 2043b Mgl gearbeitet. Etwa 3 μl der 0,1%igen Farbstofflösung in Wasser oder in 50% Äthanol werden auf die Startlinie, 3 cm vom unteren Rand des Papiers, gebracht; es wird 30 min an der Luft getrocknet. Zur Erfassung von Nebenbestandteilen, deren Menge sehr gering sein kann, wird eine konzentriertere Farbstofflösung (etwa 1%) aufgetragen. Bei 19—20° C beträgt die Laufzeit ungefähr 7 Std. Für die Reproduzierbarkeit der R_f-Werte ist es wichtig, daß die Front die gleiche Distanz von der Startlinie hat (12—14 cm), da bei diesem System während der Flüssigkeitsbewegung eine partielle Trennung der Fließmittelkomponenten eintritt. — In einer Tabelle des Originals werden die unter diesen Bedingungen ermittelten R_f-Werte von 49 Farbstoffen, Vertreter der wichtigsten für Lebensmittel in Betracht kommenden Farbstoffgruppen, aufgeführt.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **51**, 94—104 (1960). Lab. med. Chem. Univ. Leiden (Holland). R. Fresenius

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Ausführbarkeit pharmazeutischer Analysen in Gegenwart von Polyäthylenglykol-stearat (Tween 60) untersuchen K. Dupcza, J. Kelemen, G. Vastagh und E. Zábrák[1]. Sie stellen fest, daß sich die meisten gebräuchlichen Bestimmungen durchführen lassen, besonders bei niedrigen Tween-60-konzentrationen. Zugesetzt werden je 5 ml 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0%ige Lösung. Im einzelnen wurden untersucht: *Alkalimetrische Bestimmung* (mit 0,1 n Natronlauge) *von Borsäure und Salicylsäure.* Indicator Phenolphthalein oder Methylrot. Auskochen (3 min) der Lösung vor der Titration vertieft die Färbung des Indicators. Sonst ohne Änderung durchführbar. *Cerimetrische Bestimmung* [mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$] *von Pyramidon.* Indicator Ferroin. Vor dem Umschlagspunkt langsam titrieren, da die Reaktion bei Tween-Zusatz langsamer abläuft. Die *Bestimmung von Kaliumjodid und Phenyläthylbarbitursäure mit 0,1 n Silbernitratlösung* kann auf die übliche Art durchgeführt werden. *Bestimmung von Kaliumjodid und Antipyrin mit 0,1 n Kaliumbromatlösung.* Indictaor p-Äthoxychrysoidin. Bei der Kaliumjodidbestimmung benötigt man 10 ml Chloroform, statt 5. Die Chloroformphase wird am Umschlagspunkt gelb (ohne Tween-Zusatz titriert man auf farblos). Die Antipyrinbestimmung ist nur bis 1% Tween durchführbar, bei höheren Konzentrationen titriert man über, weil die Indicatorfarbe vertieft ist. *Bestimmung von Salicylsäure mit 0,1 n Kaliumbromatlösung im Überschuß.* Man muß das ausfallende Tribromphenol, daß das freiwerdende Jod absorbiert, durch Zugabe von 10 ml Chloroform lösen. *Bestimmung von Pyramidon mit 0,1 n Kaliumpermanganat-Lösung.* Nur bis zu einem Tween-Gehalt bis 0,25% durchführbar. *Bestimmung von Wismut und Magnesium mit 0,05* m *Äthylendiamintetraacetat-Lösung.* Die Wismut-Bestimmung (Indicator Methylblau) ist gut durchführbar. Bei der Magnesiumbestimmung (Indicator Eriochromschwarz) muß man am Umschlagspunkt langsam titrieren. — Beim Ausschütteln von Tween-haltigen Lösungen mit Chloroform oder Äther treten Anomalien in der Entmischung auf, die sich aber mit wenig Mehrarbeit eliminieren lassen. Zur *Codeinbestimmung* macht man die Lösung mit 10%iger Natronlauge alkalisch und schüttelt 5mal mit je 50 ml Chloroform aus. Die Chloroformschichten sammelt man in einem Schütteltrichter und entwässert sie mit Natriumchlorid oder -sulfat. Man filtriert die Chloroformphase über getrocknetes Natriumsulfat, wäscht das im Scheidetrichter verbliebene Trockenmittel mit Chloroform nach und filtriert dieses ebenfalls durch frisches Na_2SO_4. Die vereinigten Lösungen verwendet man wie üblich zur Bestimmung. Vor der *Ephedrin-Bestimmung* macht man die Probelösung alkalisch, schüttelt lebhaft 1mal mit 50 ml, dann 6mal mit je 25 ml Äther aus und filtriert die ätherischen Schichten über Natriumsulfat.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 169—177 (1960). Chem. Abtlg., Staatl. Inst. f. Hygiene, Budapest (Ungarn). Ursula Baumann

Alkaloide. *Die Trennung und Bestimmung der Tabakalkaloide mit Hilfe der Gegenstromverteilung* wird von G. Biglino[1] beschrieben. Zur Durchführung dient ein automatisch arbeitender Apparat mit 200 Röhren. Mobile Phase ist tert. Amylalkohol, stationäre Phase eine Pufferlösung von p_H 7,0 auf Phosphatbasis. *Nornicotin, Anabasin, Anatabin, Nicozin, Dihydronicotirin, Miosmin, Nicotirin* werden voneinander getrennt und auf Grund ihrer UV-Spektren identifiziert.

[1] Ann. Chim. (Roma) **49**, 1294—1304 (1959). Inst. f. pharmaz. Chem., Univ. Turin (Italien). H. Kurtenacker